Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

45. JAHRGANG **HEFT 21** (ERSTES NOVEMBERHEFT) **1958**

INHALT

AUFSÄTZE Seite

Lise Meitner 80 Jahre. Zum 7. November 1958. Von O. Hahn 501

BERICHTE

Elektronenspektren von Kristallen. Von F. Stöckmann . . . 502

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Modell der Ionosphäre. Von O. Burkard 507
Der Einfluß der Temperatur auf das Verteilungsgesetz der ferromagnetischen Bereiche vom Standpunkt der Koerzitivkraft. Von B. Rothenstein und J. Hrianca 507
Kristallanisotropie und Magnetostriktion beim Hall-Effekt in ferromagnetischen Stoffen. Von W. Jellinghaus und M. P. de Andrés 508
Zur Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung an der Innenantikathode eines Betatrons. Von G. Harigel, H. Kulenkampff, M. Scheer und J. Seyerlein 508
Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung eines 35 MeV-Betatrons. Von H. Kulenkampff, M. Scheer, E. Schrüfer und J. Seyerlein 509
Zur Frage der Fluoreszenzausbeute von Natrium-Salicylat im UV- und Röntgengebiet. Von E. Krokowski 509
Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials von Kohlenstoff-Folien. Von W. Langbein 510
Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften bei gerichtetem Bariumferrit. Von J. Rupprecht und C. Heck 511
Expansion of the Valency Shells of Chlorine, Bromine and Iodine. Von V. Baliah und (Miss) M. Uma 512
Struktur des geschmolzenen Zinns und festen amorphen Wismuts nach Elektronenbeugungs-Aufnahmen. Von H. Richter und S. Steeb 512
Ultramicroscopic Examination of Interfacial Layers. Von K. Krishnamurti 513
Veränderung von Feldspatoberflächen durch Mikroorganismen. Von F. Oberlies und G. Pohlmann 513
Preliminary Investigations on the Preparation of Transparent Gels of Thorium Succinate. Von Y. D. Upadhaya und S. P. Mushran 514

(Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses auf der 2. Umschlagseite)

RÖNTGEN-FEINSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN
UND RÖNTGEN-SPEKTRALANALYSE
mit
MÜLLER MIKRO 91
MÜLLER MIKRO 101
MÜLLER MIKRO 111
und
PHILIPS DIFFRAKTOMETER

C.H.F. MÜLLER
AKTIENGESELLSCHAFT
RÖNTGENWERK · HAMBURG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Mathée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die „Naturwissenschaften" erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 5 97 17

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 83 03 01) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses von der 1. Umschlagseite

Seite

Zur Theorie der direkten und der umgekehrten Blockseigerung. Von G. Rust 514
Calcium-Phyllosilikate. Von H. Strunz und H. Micheelsen . 515
Phosphoroxy-trihydrazid. Von R. Klement und K. O. Knollmüller 515
Metal Complexes of Nitroso-Chromotropic Acids. Von S. K. Datta und P. Ghose 515
Synthese von 6,5-, 6,6- und 6,7-Bicyclen mit N und O als Heteroatomen. Von M. Rink und H. W. Eich 516
Synthese von N, N'-Dipiperidyl und N-Piperidyl-N'-pyrrolidin. Von M. Rink und R. Lux 516
Darstellung von Azulenstyryl-Farbstoffen. Von E.-J. Poppe und W. Treibs 517
Darstellung von stickstofffreien Azulenmonomethin-Farbstoffen. Von G. Bach, E.-J. Poppe und W. Treibs 517
Eine neue Methode zur Bestimmung der Steroide mit einer Δ_4-3-Keto-Gruppe mit Blautetrazolium. Von H. Dowlatabadi 517
Untersuchungen über das Cumarin des Steinklees und Methoden zur Trennung des freien und „gebundenen" Cumarins. Von P. Schwarze und R. Hoffschmidt 518
Über die Wirkung von Ascorbinsäure auf die Photosynthese-Phosphorylierung durch isolierte Spinat-Chloroplasten. Von W. Füchtbauer und W. Simonis 519
Ergänzende Beobachtungen zur Granulafluorochromierung mit Nilblau in Pilzzellen. Von H. Gutz 519
Die Trennung von Erregungsvorgang und Kontraktion am Skelett und Herzmuskel durch 2,4-Dinitrophenol. Von G. Kuschinsky, H. Lüllmann und E. Muscholl 520
Veränderung der Intensität der Querstreifen des Kollagens durch Einlagerung von Phosphorwolframsäure. Von K. Kühn, U. Hofmann, W. Grassmann und E. Gebhardt 521

Seite

Glutamate Labelling Pattern Obtained from Acetate-1-C^{14} and Sodium Bicarbonate-C^{14} by Incubation with Rat Liver Slices. Von S. P. Bagchi und B. C. Guha 521
Die Wirkung des p-Nitrobenzaldehydes auf die Methämoglobinbildung. Von L. Magos und M. Sziza 522
Die Wirkung der Nebennierenrinde auf den Abbau von Pharmaka in den Lebermikrosomen. Von H. Remmer 522
Über den Einfluß des Thiamins auf die Neurosekretion im Hypothalamus des Meerschweinchens. Von T. Niebrój . . 523
The Pancreozymin Activity of Urine. Von A. Svatoš 523
Beitrag zum Problem des Einflusses der Blutabnahme nach der Bestrahlung auf die Regenerierung der Erythropoese. Von L. Tkadleček und P. Žáčková 524
Über den Einfluß der Zellzahl auf die Vermehrungsrate des Mäusefibroblastenstammes „L". Von E. Edlinger und S. Dietel 524
Pseudopeziza medicaginis (Lib.) Sacc., ein xerophiler pflanzenpathogener Ascomycet. Von M. Schmiedeknecht 525

BESPRECHUNGEN

Handbuch der Physik. Bd. 42: Kernreaktionen III. (Ref.: G. Lüders) 526
W. Franz, Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen. (Ref.: K. Westpfahl) 526
R. Holm, Electric Contacts Handbook. (Ref.: I. Dietrich) . . 526
The Beginnings of Embryonic Development. (Ref.: R. Bachmann) 527
K. G. Grell, Protozoologie. (Ref.: H. Bauer) 527
G. Dietrich und K. Kalle, Allgemeine Meereskunde. (Ref.: W. Hansen) 528

Berichtigung
zu der Besprechung des Buches „Electron Microscopy" . . 528

Redaktionelle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 5 97 17.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

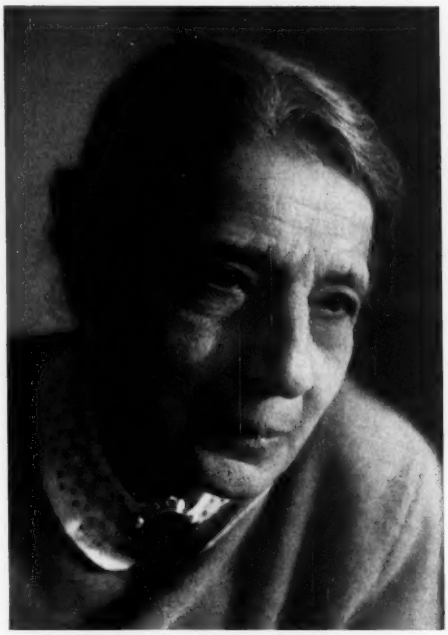
45. Jahrgang Heft 21 (Erstes Novemberheft) 1958

Lise Meitner 80 Jahre

Zum 7. November 1958

Von Otto Hahn, Göttingen

In einem Glückwunschgruß bei Gelegenheit der Vollendung ihres 75. Geburtstages steht am Schluß der Satz: „So wollen wir hoffen, daß die Wünsche, die Lise Meitner zu ihrem 70. Geburtstag zuteil wurden und die bis zu ihrem 75. Geburtstag so erfreulich in Erfüllung gegangen sind, auch bei ihrem 80. Geburtstag noch keine Einschränkungen zu erfahren haben."



Diese Hoffnung ihrer Freunde vor 5 Jahren hat sich voll und ganz erfüllt. Lise Meitners Vorträge aus der allerjüngsten Zeit zeigen, wie sehr sie auch heute noch die modernsten Gebiete der Atomkernforschung beherrscht und in beneidenswerter Klarheit ohne Manuskript darstellen kann. Die ersten Sätze klingen leise, fast furchtsam. Aber nach wenigen Minuten ist jede Scheu überwunden, und der Hörer steht im Bann ihrer Persönlichkeit und ihrer Worte, die immer etwas Neues bringen.

Ihre zarte Erscheinung hindert sie nicht, die vielen Reisen und die Wanderungen in den Bergen während ihrer Erholungszeit in ungebrochener körperlicher Leistungsfähigkeit durchzuführen.

Selten kann wohl ein Mensch mit mehr Berechtigung auf ein wahrhaft ausgefülltes Leben zurückblicken. Als Frau hatte sie ja Schwierigkeiten, die uns männlichen Kollegen unbekannt waren. Als sie im Herbst 1907 nach Berlin kam, um bei Max Planck Vorlesungen zu hören und wir uns zu gemeinsamer praktischer Arbeit in der Radioaktivität zusammenfanden, da konnte dies nur sozusagen unter Ausschluß der Öffentlichkeit geschehen, denn Emil Fischer, der Direktor des Instituts, nahm damals studierte Frauen noch nicht in sein Institut auf. Sie konnte aber in der mir für die radioaktiven Messungen zur Verfügung gestellten früheren Holzwerkstatt im Souterrain einen Arbeitsplatz erhalten. Zu den Laboratorien hatte sie keinen Zutritt. Trotz jahrelanger, erfolgreicher Arbeit war sie im Chemischen Institut sozusagen „nichtexistent".

Auch an eine Habilitation war noch nicht zu denken, denn weibliche Dozenten gab es noch nicht in Preußen. Aber bei den Kolloquien im Physikalischen Institut war sie bald ein gern gesehener Gast und hatte dort Gelegenheit, ihre Arbeiten vorzutragen.

Und so ging die Entwicklung trotz dieses schweren Starts, wie sie gehen mußte. Bei der Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft kam Lise Meitner zunächst als Gast mit an die kleine Abteilung für Radioaktivität im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie. Nach kurzer Zeit wurde sie aber vollangestelltes „Wissenschaftliches Mitglied", und die kleine Abteilung entwickelte sich zu großen, selbständigen Abteilungen Hahn und Meitner, und schließlich waren nur noch diese beiden Abteilungen vorhanden. Das Institut für Chemie war ein Institut für Radiochemie und für Kernchemie geworden.

Diese wissenschaftliche Entwicklung von Lise Meitner ist in den früheren Beiträgen zu ihrem 70. und 75. Geburtstage in Einzelheiten dargestellt worden und ist bekannt. Sie braucht nicht wiederholt zu werden.

Mit der wissenschaftlichen Anerkennung ging natürlich auch ihre öffentliche Anerkennung Hand in Hand. Geheimrat Planck war in seinem Seminar auf Lise Meitner aufmerksam geworden, und so wurde sie von 1912 bis 1915 Assistentin am Institut für theoretische Physik und war damit wohl der erste weibliche Assistent an einer preußischen Universität. Die persönliche Freundschaft mit der ganzen Familie Planck, die sich aus dieser Tätigkeit entwickelte, blieb bis zu den letzten Lebensjahren von Geheimrat Planck erhalten. Auch Emil Fischer hatte längst die Bedeutung von Lise Meitner erkannt und war ihr freundschaftlich verbunden.

Habilitation für Physik und Professortitel folgten nach dem Kriege fast von selbst. Mitgliedschaften in Akademien, Ehrenpromotionen, Verleihung der „Max-Planck-Medaille" der Deutschen Physikalischen Gesellschaften sind seit Jahren ein äußeres Zeichen für den Namen Lise Meitners in der wissenschaftlichen Welt.

In der letzten Zeit hat Lise Meitner die größten Ehrungen erfahren, die in Deutschland verliehen werden. Im September 1955 erhielt sie die mit einem Betrage von 25000.— DM verbundene goldene Otto-Hahn-Medaille. Die Urkunde hat folgenden Wortlaut:

„Der Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik wird im Jahre 1955, im Jahre der Stiftung, an erster Stelle

verliehen an Professor Dr. LISE MEITNER als Auszeichnung für ihr Lebenswerk.

Diese Auszeichnung gilt gleichermaßen der Forscherin und dem Menschen, zumal bei ihr beides unlösbar verbunden ist.

Bei voller Wahrung ihrer Selbständigkeit hat sie ein Menschenalter hindurch in vorbildlicher geistiger Ergänzung mit OTTO HAHN gemeinsam die Lehre von der Radioaktivität mächtig vorangetrieben. Sie hat nach der Lösung dieser Verbindung durch politischen Druck als Erste die physikalische Deutung der Uranspaltung gegeben und auf den damit zu erzielenden Energiegewinn hingewiesen.

Durch alles dies hat sie sich einen dauernden Platz in der Geschichte der Physik und Chemie gesichert.

Deutscher Zentralausschuß für Chemie (KLEMM)

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften (K. WOLF)."

Mit ihr bekam als Chemiker HEINRICH WIELAND die Medaille. Sie wird von den beiden wissenschaftlichen Gesellschaften nur alle paar Jahre verliehen werden.

Und im Frühjahr 1957 wurde unsere Jubilarin auswärtiges Mitglied der Friedensklasse des unter dem Patronat unseres Bundespräsidenten stehenden Ordens „Pour le mérite".

Sie ruht auf ihren Lorbeeren aber nicht aus. Im Dezember 1956 hielt sie in Berlin-Dahlem anläßlich ihrer Ehrenpromotion zum Dr. rer. nat. h. c. einen Vortrag über „Neuere experimentelle Ergebnisse über das Neutrino und andere Elementarteilchen", und im April dieses Jahres hielt sie in Berlin bei der Feier zum 100. Geburtstage von MAX PLANCK einen Vortrag mit „persönlichen Erinnerungen" an ihren großen Lehrer und väterlichen Freund, der allen Hörern in seiner warmen Herzlichkeit unvergessen bleiben wird.

Liebe Lise,

FRITZ HABER hat bei der Abschiedsfeier von JAMES FRANCK, als dieser aus Dahlem fortging und sein Ordinariat in Göttingen antrat, den Satz geprägt: „Das Leben des Forschers spielt sich in drei Etappen ab: Werden, Sein, Bedeuten."

Dein „Werden" war die Holzwerkstatt in Berlin.

Dein „Sein" war der Aufbau Deiner großen Kernphysikalischen Abteilung im Kaiser-Wilhelm-Institut Dahlem mit den vielen Schülern aus dem Inland und Ausland.

Dein „Bedeuten" zeigt Dir die heutige Anerkennung der Welt.

So grüßt Dich herzlich in Freundschaft verbunden seit 50 Jahren

Dein getreuer OTTO HAHN.

Berichte

Elektronenspektren von Kristallen

Von F. STÖCKMANN, Darmstadt

Es ist allgemein bekannt, wie entscheidend unsere Kenntnisse vom Bau der Atome, der Molekeln und neuerdings der Atomkerne durch die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen gefördert wurden. Man konnte darum mit Recht erwarten, mit Hilfe der Spektren auch bei Festkörpern nicht nur ihre elektronische Struktur zu ergründen, sondern damit dann auch viele andere Eigenschaften zu erklären. In den letzten Jahrzehnten hat nun die Festkörperphysik ganz allgemein eine für viele völlig unerwartete Bedeutung gewonnen, und dementsprechend zahlreich sind auch die Untersuchungen von Spektren. So mannigfaltig und oft auch kompliziert die Ergebnisse im einzelnen meistens sind, so erkennt man doch mehr und mehr allgemeine Gesetzmäßigkeiten und charakteristische Grenzfälle.

Manche Kristallspektren sind eng mit den Spektren der Gitterbausteine verwandt. Das gilt bei allen Elektronenübergängen in inneren Schalen, die gegen Störungen selbst durch benachbarte Gitterbausteine weitgehend abgeschirmt sind. Diese Bedingung ist allgemein bei Röntgenspektren erfüllt, dort ist der Einfluß des Gitters z. B. nur noch an einer Feinstruktur der Absorptionskanten zu erkennen. Auch die Spektren der seltenen Erden und der Actiniden im sichtbaren Spektralbereich werden in einem Kristall nur wenig verändert, soweit die Elektronenübergänge in der inneren, nicht aufgefüllten $4f$- bzw. $5f$-Schale erfolgen. Die charakteristischen Farben vieler Verbindungen der Übergangsmetalle in den Nebengruppen des periodischen Systems, z. B. die grünblaue Farbe zahlreicher Cu-Verbindungen und die ebenso charakteristischen Farben von Cr-, Mn- oder Ni-Verbindungen, entsprechen ebenfalls Elektronenübergängen in nicht abgeschlossenen Schalen, bei den genannten Beispielen in der $3d$-Schale der betreffenden Ionen. Zwar unterscheiden sich hier die Kristallspektren schon beträchtlich von den Ionenspektren, aber es ist trotzdem noch mit einiger Sicherheit möglich, die Kristallspektren durch bekannte Elektronenübergänge im Termschema der Ionen zu erklären. Bei Elektronenübergängen in äußeren Schalen sind dagegen die inneratomaren Kraftfelder nur noch von der gleichen Größenordnung oder gar kleiner als die Störungen durch die Gitterumgebung. Damit gewinnt das Kristallgitter selbst einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur der Spektren.

Von solchen Fällen handelt der vorliegende Bericht. Dabei ist es nicht die Absicht, das Gesamtgebiet möglichst umfassend und vollständig zu beschreiben. Vielmehr sollen an ausgewählten einfachen Beispielen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erläutert werden, die für ein Verständnis von Kristallspektren wichtig sind. Nicht berücksichtigt werden die optischen Eigenschaften der Metalle sowie die Schwingungsspektren fester Körper und die in mancher Hinsicht damit verwandten Raman-Spektren. Auch die Hochfrequenzspektroskopie, die seit wenigen Jahren rasch an Bedeutung gewinnt, wird nur an einigen Stellen kurz gestreift. Wollte man alle diese Themen zusammen behandeln, so würde das den Umfang eines Aufsatzes bei weitem überschreiten — vielleicht sogar die Fähigkeit eines einzigen Berichterstatters. Bei dieser Beschränkung ergeben sich zwangsläufig zwei Hauptabschnitte: 1. Elektronenspektren von idealen Kristallen, 2. Elektronenspektren von Störstellen in Kristallen; in diesem Abschnitt wird auch der Einfluß freier Elektronen auf die Spektren besprochen, weil freie Elektronen in nichtmetallischen Gittern immer nur als Folge irgendwelcher Störungen vorhanden sind. Am Schluß folgt dann noch ein kurzer Abschnitt über den Einfluß der Gitterschwingungen auf die Elektronenspektren.

Emissionsspektren fester Körper kann man nur bei lumineszierenden Stoffen untersuchen, die zwar nicht

gerade selten vorkommen, aber doch keineswegs die Regel bilden. Meistens muß man darum die Kristallspektren in Absorption messen, und auch bei lumineszierenden Stoffen kann man darauf nicht verzichten, weil die Absorptions- und Emissionsspektren aus vielerlei Gründen nur selten übereinstimmen (vgl. Abschn. 3).

Elektromagnetische Strahlung, die sich in einem absorbierenden Kristall fortpflanzt, wird nach einem exponentiellen Gesetz $I = I_0 \exp(-Kx)$ geschwächt. Fast alle Meßverfahren liefern direkt die durch dieses Gesetz definierte *Absorptionskonstante* K, und durch ihre Wellenlängenabhängigkeit kann man die Absorptionsspektren am übersichtlichsten darstellen. Besonders anschaulich ist der reziproke Wert $w = 1/K$. Er bedeutet die mittlere Reichweite der Strahlung: eine Schichtdicke $x = w$ läßt den Bruchteil $1/e \approx 37\,\%$ der einfallenden Strahlungsleistung durch. Man darf die Absorptionskonstante K nicht mit dem Absorptionskoeffizient[1]) $k = K\lambda/4\pi$ verwechseln, der zwangsläufig aus allen theoretischen Überlegungen folgt. Während die Absorptionskonstante K auf die willkürliche, für die Messung der Schichtdicke x benutzte Längeneinheit bezogen ist, ist der Absorptionskoeffizient k im wesentlichen eine reduzierte Absorptionskonstante, die die Wellenlänge λ der benutzten Strahlung als angemessene natürliche Längeneinheit benutzt.

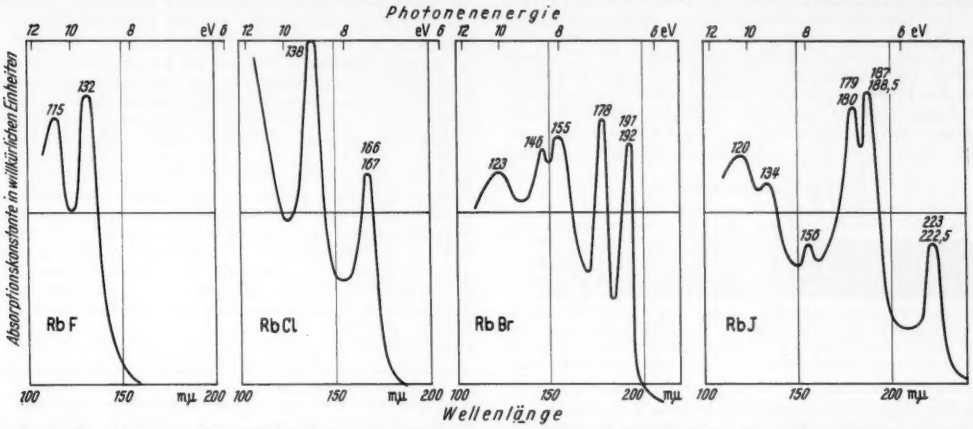


Fig. 1. Eigenabsorption der Rubidiumhalogenide. Die Zahlen bedeuten die Wellenlängen der Absorptionsmaxima in mμ [36]

1. Elektronenspektren von idealen Kristallen

Jede auch nur oberflächliche Untersuchung eines Absorptionsspektrums zeigt, daß es Spektralbereiche gibt, in denen die Absorptionskonstante K sehr groß ist, von der Größenordnung 10^5 bis $10^6\ \mathrm{cm}^{-1}$, und Bereiche, in denen sie um Größenordnungen kleiner ist. Eine genauere Untersuchung zeigt dann stets, daß die Gebiete starker Absorption für die Kristalle selbst charakteristisch sind, sie werden als *Eigenabsorption* bezeichnet (englisch: *intrinsic* oder *fundamental absorption*). Dagegen werden die schwachen Absorptionen fast immer durch irgendwelche Störungen des idealen Kristallaufbaues verursacht. Ein idealer Kristall würde in diesen Spektralbereichen in der Regel nur sehr schwach absorbieren, d.h., seine Absorptionskonstante wäre außerordentlich klein ($K \ll 1\ \mathrm{cm}^{-1}$) und kaum zuverlässig zu messen. Nur in den Übergangsgebieten zwischen dieser schwachen und der sehr starken Eigenabsorption ist die Absorption idealer Kristalle von der gleichen Größenordnung wie die durch Störstellen.

Die Struktur der Spektren hängt sehr von der Natur der Bindungskräfte im Gitter ab. Am übersichtlichsten sind die Spektren der Ionenkristalle. Darum ist es zweckmäßig, hier und auch im zweiten Abschnitt bei der Störstellenabsorption mit diesem Grenzfall zu beginnen und dann in mehreren Schritten zu komplizierteren Beispielen weiterzugehen. Für Molekelkristalle, in denen zwischen den Molekeln nur schwache van der Waalssche Kräfte herrschen, gilt sinngemäß das gleiche wie für Kristalle, bei denen die Elektronenübergänge in inneren Schalen erfolgen. Die Gitterkräfte stören die Kraftfelder in den Gitterbausteinen, nämlich den Molekeln, nur wenig, und darum sind hier die Kristallspektren den Molekelspektren sehr ähnlich, eine von organischen Kristallen schon lange bekannte Tatsache.

a) Ionenkristalle

Die ersten zuverlässigen und direkten Messungen einer Eigenabsorption sind die an Alkalihalogenidkristallen von HILSCH und POHL [24], und bis heute gibt es nur wenig andere Beispiele für ähnlich übersichtliche und anschaulich zu deutende Absorptionsspektren. Fig. 1 ist ein für alle Alkalihalogenidkristalle charakteristisches Beispiel. Um die Lage der Maxima zu berechnen, genügt es, den Absorptionsprozeß als Übergang eines Elektrons von einem Halogenion zu einem der benachbarten Alkaliionen aufzufassen. Der hierfür erforderliche Energieaufwand E kann aus einem Born-Haberschen Kreisprozeß berechnet werden. Dazu entfernt man zunächst (im Gedankenexperiment) beide Ionen aus dem Kristallgitter, macht dann den Elektronenübergang zwischen den unendlich weit voneinander entfernt gedachten Ionen im Vakuum und bringt schließlich die neutralen Atome an die ursprünglichen Plätze im Gitter zurück. Die wichtigsten Energieposten bei diesem Prozeß sind die von den Coulomb-Kräften im Gitter herrührenden Anteile der Gitterenergie[1]) G, die Elektronenaffinität des Halogenions A und die Ionisierungsenergie I des Alkaliions. Kleinere Beiträge leisten die Abstoßungskräfte, die elektrische Polarisation und die elastische Deformation des Gitters beim Ausbau der Ionen und dem Wiedereinbau der neutralen Atome. Wenn man alle diese Anteile sorgfältig berücksichtigt, erhält man die gemessene Wellenlänge λ des ersten Absorptionsmaximums mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 % [25]

$$E = h\nu = hc/\lambda = G + A - I - \cdots. \tag{1}$$

Ganz ähnlich und mit gleich gutem Erfolg erhält man bei den Fluoriden und Chloriden die Wellenlänge des zweiten Absorptionsmaximums und bei den Bromiden und Jodiden die des dritten, wenn man nicht einen Elektronenübergang von einem Halogenion zu einem benachbarten Alkaliion, sondern zu einem Alkaliion der zweiten Nachbarschaftssphäre annimmt. Bei den Bromiden und Jodiden ist jedes Maximum in eine Doppelbande aufgespalten. Nach dem Elektronenübergang kann das jetzt neutrale Halogenatom in den beiden Grundzuständen $^2P_{1/2}$ oder $^2P_{3/2}$ zurückbleiben. Die aus den Atomspektren bekannten Energiedifferenzen betragen für F 0,4 eV, für Cl 0,11 eV, für Br 0,46 eV und für J 0,94 eV. Die gleichen Abstände findet man bei den Dubletts der Bromide und Jodide, bei den Fluoriden und Chloriden sind sie nicht mehr aufgelöst [33].

[1]) Hierfür ist außer k auch die Bezeichnung ($n\varkappa$) üblich.

[1]) Hier ist $G = (2\alpha - 1)\, e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ mit α = Madelung-Konstante = 1,748, r = Abstand zweier benachbarter Ionen = $\frac{1}{2}$ · Gitterkonstante.

Wollte man die Absorptionsspektren konsequent berechnen, so hätte man die Schrödinger-Gleichung für die Kristalle aufzustellen und daraus die Energieniveaus der Elektronen zu berechnen. Der tiefere Grund, warum man diesen sehr mühsamen Weg bei den Alkalihalogenidkristallen vermeiden kann, ist das Fehlen starker Elektronenbrücken zwischen den einzelnen Gitterbausteinen, d.h. der ausgeprägte polare Bindungscharakter dieser Kristalle. Sie enthalten nur Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen. Darum bleiben die Eigenschaften der Ionen beim Aufbau des Kristalls weitgehend erhalten, denn die Wellenfunktionen der Elektronen eines Ions sind im Abstand eines benachbarten Gitterbausteins bereits auf sehr kleine Werte abgeklungen.

b) Excitonen bei Zurücktreten des polaren Bindungsanteils

Man kann die Eigenabsorption der Ionenkristalle noch in anderer Weise beschreiben. Durch die Absorption eines Lichtquants hinreichend hoher Energie wird ein Elektron aus einer Gitterbindung herausgelöst. Man erhält so ein freies Elektron und gleichzeitig ein freies positives Defektelektron, das nach zahlreichen experimentellen Erfahrungen vor allem in der Halbleiterphysik in mancher Hinsicht unbedenklich als elektronenähnliche Korpuskel mit positiver Ladung aufgefaßt werden kann. Durch Absorption eines Lichtquants kleinerer Energie

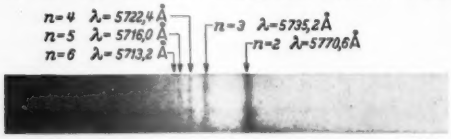


Fig. 2. Gelbe Excitonserie des Cu_2O, gemessen bei 4,2° K [35]. Positiv einer photographischen Aufnahme des Absorptionsspektrums. Bei kurzen Wellenlängen links von der Excitonserie ist das Cu_2O praktisch undurchlässig, rechts davon ist es fast vollkommen durchlässig

werden in einem Ionenkristall nicht freie Elektronen und Defektelektronen erzeugt, sondern beide gelangen in Energiezustände, in denen sie an entgegengesetzt geladene Ionen des Gitters gebunden sind, so daß also im Endeffekt je ein neutrales Alkali- und Halogenatom entstehen. Damit gelangt man wieder zu der alten Beschreibung der Eigenabsorption, jedoch hat diese neue Betrachtungsweise eine recht bemerkenswerte und experimentell bestätigte Konsequenz.

Wenn nämlich der polare Bindungscharakter in einem Kristall mehr und mehr zurücktritt, wird schließlich die Kraft, mit der das Elektron und das Defektelektron an entgegengesetzt geladene Gitterbausteine gebunden werden, kleiner als die gegenseitige Coulombsche Anziehungskraft zwischen beiden. Das ist ein Kraftfeld von ganz anderem Typus, dessen Wirkung aber wieder leicht zu übersehen ist, denn es ist ja wie beim Wasserstoffatom das zentralsymmetrische Kraftfeld einer Punktladung. Die Energieniveaus bilden also eine wasserstoffähnliche Termfolge. Man hat nur in der Rydberg-Frequenz $R = e^4 m/8\,\varepsilon_0^2\, h^3 = 3{,}29 \cdot 10^{15}\ \mathrm{sec}^{-1}$ die Elektronenmasse m durch die effektive Masse m^* dieses aus einem Elektron und einem Defektelektron bestehenden „Atoms" zu ersetzen. Dabei ist $1/m^* = 1/m_n^* + 1/m_p^*$, wobei für das Elektron und das Defektelektron ebenfalls effektive Massen m_n^* und m_p^* eingesetzt worden sind. Außerdem muß man noch einen Faktor $1/\varepsilon^2$ hinzufügen: in einem Kristall mit der Dielektrizitätskonstante ε sind die elektrostatischen Kräfte um den Faktor $1/\varepsilon$ kleiner als im Vakuum, darum werden alle Bohrschen Bahnen um den Faktor ε größer und die zugehörigen Energien um den Faktor $1/\varepsilon^2$ kleiner. Der analytische Ausdruck für die Termfolge dieses Gebildes, das von FRENKEL vorhergesagt [18] und als *Exciton* bezeichnet wurde, lautet also

$$\left.\begin{aligned} E_k = E_{LV} - hR \cdot \frac{m^*}{m} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} \pm h\nu_{\text{Schwingung}} \\ \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

E_{LV} ist die Mindestenergie zur Erzeugung eines freien Elektrons und eines freien Defektelektrons (= Abstand des Leitungsbandes vom Valenzband), und der letzte Term berücksichtigt, daß bei einem Elektronenübergang auch ein Schwingungsquant emittiert oder absorbiert werden kann. Absorptionsspektren, die zu solchen Termfolgen gehören, sind erst vor wenigen Jahren bei tiefen Temperaturen gefunden worden. Inzwischen kennt man Excitonen in Cu_2O, CuJ, HgJ_2 und zahlreichen ähnlichen Kristallen, bei denen die heteropolaren und die homöopolaren Bindungskräfte von etwa gleicher Größenordnung sind, Fig. 2 bringt ein Beispiel für Cu_2O. Man sieht vor dem Einsetzen der starken kontinuierlichen Eigenabsorption eine scharfe Linienfolge, die sich quantitativ bemerkenswert gut durch Gl. (2) darstellen läßt. Diese Serie entspricht einem reinen Elektronenübergang. Außerdem gibt es im Cu_2O eine langwelligere Serie, bei der der Elektronenübergang zu einem tieferen Schwingungsniveau führt, und eine kurzwelligere, die einem Übergang in ein höheres Schwingungsniveau entspricht. Wegen der großen Dielektrizitätskonstante sind die einzelnen Elektronenniveaus nahe benachbart und darum die drei Serien ganz voneinander getrennt, umgekehrt wie bei Molekelspektren, wo die Molekelschwingungen eine Feinstruktur der Elektronenniveaus erzeugen.

Es mag bedenklich erscheinen, bei den atomaren Dimensionen des Excitons die makroskopische Kontinuumsgröße ε zu benutzen. Tatsächlich ist das einer der Gründe, warum nicht alle Excitonspektren, die man inzwischen beobachtet hat, genau wasserstoffähnlich sind. Je größer ε ist, desto besser wird die Übereinstimmung, weil sich dann bereits die erste Bohrsche Bahn über so viele Gitterbausteine erstreckt, daß sie sozusagen über die atomistische Struktur des Gitters hinweg mittelt. Ebenso wird natürlich die Wasserstoffähnlichkeit der Excitonspektren durch einen polaren Bindungsanteil im Gitter gestört, weil dann zu der Kraft zwischen Elektron und Defektelektron noch die von den Ionen des Gitters ausgeübten Kräfte hinzukommen. Mit gewissem Vorbehalt kann man in diesem Sinn die Eigenabsorption der Ionenkristalle auch als eine Excitonabsorption beschreiben, wobei allerdings durch die Bindung des Excitons an die Ionen die Wasserstoffähnlichkeit weitgehend verlorengegangen ist.

Umgekehrt erwartet man in ausgeprägt homöopolaren Gittern, wie beim Si oder Ge, besonders schöne Excitonspektren. Tatsächlich waren aber außerordentlich sorgfältige Messungen notwendig, um hier überhaupt Excitonen zu finden[1]). Bei diesen Halbleitern ist die effektive Elektronenmasse klein und die Dielektrizitätskonstante groß, bei Ge z.B. ist $m_n^* = 0{,}082\,m$ und $\varepsilon = 16$. Infolgedessen ist nach Gl. (2) die Bindungsenergie der Excitonen selbst im Grundzustand sehr klein. Statt etwa 0,1 eV beim Cu_2O in Fig. 2 beträgt sie nach den bisherigen Ergebnissen beim Si 0,007 eV, und beim Ge ist sie noch so groß wie der Energieunterschied zwischen den beiden gelben Na-Linien, nämlich etwa 0,002 eV. Für die Absorptionsmessungen ist also ein beträchtliches Auflösungsvermögen erforderlich, und zwar an der Grenze der Eigenabsorption im ultraroten Spektralbereich (etwa 1,7 μ bei Ge, vgl. Fig. 7).

c) „Elektronen im Potentialkasten" (organische Farbstoffe)

Die Absorptionsspektren der Ionenkristalle und der Excitonen konnten mit Hilfe einfacher Coulombscher Kraftfelder sehr anschaulich und quantitativ befriedigend erklärt werden. In komplizierteren Feldern muß man die Wellenfunktionen und die Eigenwerte der Elektronen wirklich ausrechnen. Das einfachste Beispiel und darum eine beliebte Übungsaufgabe ist „das Elektron im Potentialkasten". Im eindimensionalen Fall wird hierbei vorausgesetzt, daß sich ein Elektron in einem Bereich der Länge L frei bewegen kann, daß es aber diesen Bereich nicht verlassen kann, weil an seinen Grenzen unendlich hohe Potentialwälle vorhanden sind. Dann sind als stationäre Zustände nur solche Wellenfunktionen möglich, die an den Grenzen des Bereichs den Wert 0 haben. Die k-te Grundschwingung hat also die Wellenlänge $\lambda_k = 2L/k$. Daraus folgt mit Hilfe der de Broglieschen Beziehung der Impuls $p_k = h/\lambda_k$ und weiter die Energie

$$E_k = \frac{p_k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\,\lambda_k^2} = \frac{h^2}{8m\,L^2} \cdot k^2. \qquad (3)$$

Es ist nun höchst bemerkenswert, daß es Spektren gibt, die diesem einfachsten Modellfall weitgehend entsprechen [2], [29], [38]. Hier sind in erster Linie orga-

[1]) Unveröffentlichte Referate von MACFARLANE, QUARRINGTON, ROBERTS und ZWERDLIN auf der Tagung „Spectroscopy of Solids" in Great Malvern (England) am 28./29. 5. 1958. Vgl. auch MACFARLANE, G.G.: Phys. Rev. **108**, 1377 (1957).

nische Verbindungen mit einer Kette von konjugierten Doppelbindungen zu nennen, etwa die Cyanin-Farbstoffe nach Fig. 3, die als Sensibilisatoren für photographische Emulsionen wichtig sind. Die freien Elektronen im Sinn des Modells sind die π-Elektronen in den Doppelbindungen der Kette zwischen den beiden N-Atomen. Eine Gegenüberstellung der beiden gleichwertigen Strukturformeln in Fig. 3 erläutert, warum man diese Elektronen als frei betrachten darf: eine Verschiebung der Doppelbindungen um ein Kettenglied läßt die Molekel unverändert, ist also ohne Energieaufwand möglich. Ist $Z = 2n + 5$ die Anzahl der Atome in der Kette einschließlich der beiden Stickstoffatome am Ende, dann ist die

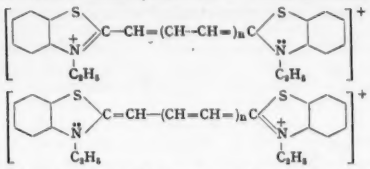


Fig. 3. Strukturformel der Kationen von Cyaninfarbstoffen, deren Spektren in Tabelle 1 und in Fig. 4 behandelt werden. Die Ionen sind durch zwei verschiedene Formeln dargestellt, die einfach durch Verschiebung der Doppelbindungen auseinander hervorgehen

Gesamtzahl der π-Elektronen $N = Z + 1$, da jedes C-Atom ein π-Elektron liefert und die beiden Stickstoffatome zusammen 3. Die Länge des Potentialkastens ist $L = (Z-1) \cdot l + 2l' = (N-2) \cdot l + 2l'$, wobei l die mittlere Länge eines Kettengliedes bedeutet und l' den Beitrag der endständigen Gruppen berücksichtigt. Im Grundzustand besetzen die N-Elektronen alle Niveaus bis einschließlich $k_0 = N/2$, die langwelligste Absorption entspricht also einem Übergang nach $k_1 = N/2 + 1$. Einsetzen dieser Werte für L und k in Gl. (3) ergibt dann sofort

Tabelle 1. *Absorptionsmaxima λ_{abs} und Sensibilisierungsmaxima λ_{sens} der Cyaninfarbstoffe von Fig. 3*

n	Z	N	λ_{abs} [μ]	λ_{sens} [μ]
0	5	6	0,425	0,45
1	7	8	0,555	0,60
2	9	10	0,650	0,70
3	11	12	0,760	0,81
4	13	14	0,870	0,92
5	15	16	0,995	1,02

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = E(k_1) - E(k_0) = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{N+1}{[(N-2) \cdot l + 2l']^2}. \quad (4)$$

Hiernach sollte also $\sqrt{(N+1)\lambda} = \sqrt{8\,mc/h} \cdot [(N-2) \times l + 2l']$ eine lineare Funktion von N sein; Fig. 4 zeigt, wie gut diese Beziehung tatsächlich erfüllt ist. Auch die numerische Übereinstimmung ist bemerkenswert. Aus dem Steigungsmaß der Geraden in Fig. 4 und ihrem Achsenabschnitt kann man l und l' mit Hilfe von Gl. (4) berechnen, da c, h und m ja bekannt sind. So erhält man $l = 1{,}3$ Å und $l' = 2{,}4$ Å, während z.B. die Länge der C—C-Bindung in der Benzolmolekel 1,39 Å beträgt. Daß sich hier aus der Länge des Potentialkastens für l ein etwas kleinerer Wert ergibt, ist bei der gewinkelten Struktur der Kette nicht überraschend. Außerdem hat man zu beachten, daß auch in Gl. (4) die Elektronenmasse m durch eine effektive Masse ersetzt werden müßte. Auch die π-Elektronen sind ja an den chemischen Bindungen beteiligt und eben darum nicht vollkommen gleichwertig mit wirklich freien Elektronen. — Schließlich erklärt dieses Modell ganz zwangsläufig auch die bekannte Tatsache, daß die Stärke der Absorption mit wachsender Anzahl der Doppelbindungen beträchtlich zunimmt. Man hat nur in üblicher Weise die Übergangswahrscheinlichkeiten aus den Wellenfunktionen zu berechnen, und das sind hier einfache trigonometrische Funktionen.

d) Energiebänder von Halbleitern

Im allgemeinen ist es auch heute noch fast unmöglich, die Eigenwerte der Elektronen in einem Kristall mit einem vertretbaren Aufwand an Zeit und Arbeit numerisch genau zu berechnen. In manchen Fällen hat man aber die Struktur der Energiebänder trotzdem weitgehend aufklären können, und zwar halbempirisch. Von den besonders ausgiebig untersuchten Halbleitern Ge, Si und den III—V-Verbindungen z.B. sind inzwischen so viele Einzelheiten bekannt, daß man damit ein recht zuverlässiges Modell der Elektronenstruktur ableiten kann, ohne die komplizierten Rechnungen im einzelnen durchführen zu müssen. Solch ein Modell kann zwar die Ergebnisse optischer Untersuchungen nicht „erklären", weil diese natürlich bei seiner Konstruktion mitverwertet wurden, es zeigt aber doch, wie man sie beschreiben muß, ohne mit anderen Erfahrungen in Widerspruch zu geraten.

Die Aufstellung solcher Modelle wurde ganz entscheidend durch ein neues Meßverfahren gefördert, das als Zyklotronresonanz bekanntgeworden ist, aber richtiger den Namen „diamagnetische Resonanz" verdient. Dabei

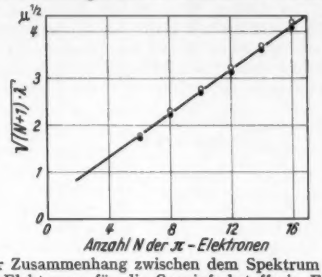


Fig. 4. Der Zusammenhang zwischen dem Spektrum und der Anzahl der π-Elektronen für die Cyaninfarbstoffe in Fig. 3 mit den Werten der Tabelle 1. Die Punkte (●) entsprechen den Absorptionsmaxima der Farbstoffe in alkoholischen Lösungen, die Kreise (○) den Wellenlängen, bei denen ihre sensibilisierende Wirkung in photographischen Emulsionen am stärksten ist. Im letzteren Fall sind die Farbstoffe an der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle adsorbiert. Diese Gegenüberstellung ist damit zugleich ein Beispiel dafür, wie wenig das Spektrum dieser Farbstoffe von der Umgebung abhängt

wird ein Kristall in ein Magnetfeld der Kraftflußdichte B gebracht, so daß die thermische Bewegung der freien Elektronen in diesem Kristall in Kreisbahnen gelenkt wird. Sie werden mit der Frequenz $\omega = \frac{e}{m^*} B$ durchlaufen, und ω kann mit Verfahren der Hochfrequenztechnik gemessen werden. Damit erhält man zunächst die effektive Masse m^* der Elektronen in diesem Kristall [3 1 a], m^* steht aber in einer engen Beziehung zur Struktur der Energiebänder.

Diese Beziehung ist zwar in der Elektronentheorie schon seit langem bekannt, es ist aber vielleicht doch zweckmäßig, sie hier noch einmal kurz zu erläutern. — Bei einem Atom genügt es für viele Fragen, die Struktur der Elektronenhülle durch ein Energieschema zu beschreiben, d.h., man muß die Energien kennen, die zu allen vorkommenden Quantenzahlen gehören. Den Quantenzahlen der Elektronen in einem Atom entspricht in einem Kristall der gleichfalls gequantelte Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ jedes einzelnen Kristallelektrons. Seine Richtung fällt mit der Bewegungsrichtung des Elektrons zusammen, und sein Betrag $|\mathfrak{k}| = k = 2\pi/\lambda$ ist durch die Wellenlänge λ des Elektrons festgelegt. Bei einem Kristall muß man also die Abhängigkeit der Elektronenenergie E vom Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ bestimmen. Dieser Zusammenhang ist für freie Elektronen quadratisch. Ihr Impuls ist $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ (das ist wegen $k = 2\pi/\lambda$ nichts weiter als die vektoriell geschriebene de Broglieschen Beziehung mit $\hbar = h/2\pi$), und folglich ist ihre Energie $E = \mathfrak{p}^2/2m = \hbar^2\mathfrak{k}^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$. Daraus erhält man die Elektronenmasse $1/m = (1/\hbar^2) \cdot d^2E/dk^2$.

In einem Kristall ist der Zusammenhang zwischen E und $\mathfrak{k}$ komplizierter, insbesondere ergeben sich krasse Abweichungen für die Werte von $\mathfrak{k}$, für die die Elektronenwellen an den Netzebenen des Gitters reflektiert werden (Fig. 5). Aber ganz allgemein läßt sich beweisen, daß die durch Experimente bestimmte effektive Elektronenmasse m^* immer genauso mit der $E(\mathfrak{k})$-Beziehung zusammenhängt wie bei freien Elektronen, also

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2E}{dk^2}. \quad (5)$$

Mit der effektiven Masse kennt man also die Krümmung der $E(\mathfrak{k})$-Abhängigkeit für die Elektronenenergien, für

die m^* gemessen worden ist. Wegen des Vektorcharakters von $\mathfrak{k}$ kann m^* — auch in Kristallen mit kubischer Symmetrie — richtungsabhängig, also ein Tensor sein, dann gilt für die Komponenten entsprechend $1/m^*_{ik} = (1/\hbar^2)\, \partial^2 E/\partial k_i\, \partial k_k$.

Anstatt für $\mathfrak{k}$ beliebig große Werte zuzulassen, ist es übersichtlicher, die $E(\mathfrak{k})$-Abhängigkeit zu reduzieren, wie es durch den Übergang von Fig. 5a nach Fig. 5b veranschaulicht wird. Damit berücksichtigt man zwar zunächst nur Elektronen mit einer Wellenlänge, die größer ist als der doppelte Netzebenenabstand; man gleicht jedoch diese Einschränkung dadurch aus, daß man für Elektronen gleicher Wellenlänge, also mit gleichem $\mathfrak{k}$-Vektor, verschiedene Energien zuläßt, und zwar einen Wert pro Zone, die in das Grundintervall hineinreduziert worden ist. In diesem Sinn ist die Fig. 6 zu verstehen.

Beim Ge hat man mit Hilfe der diamagnetischen Resonanz für die effektive Masse der Defektelektronen zwei von der Richtung fast unabhängige Werte $m^*_{p1} = 0{,}28\, m$ und $m^*_{p2} = 0{,}044\, m$ gefunden. Für die Elektronen ergab

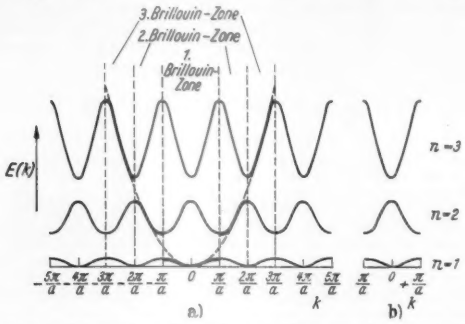


Fig. 5 a u. b. Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Energie eines Elektrons E und seinem Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ für ein 1-dimensionales Modell. Bei freien Elektronen ist dieser Zusammenhang quadratisch (gestrichelte Parabel). In einem Kristallgitter wird die $E(\mathfrak{k})$-Abhängigkeit unstetig, wenn die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist, d.h. für die ganzzahligen Vielfachen von $k = a/\pi$ (stark ausgezogene Kurven). Durch eine periodische Fortsetzung der „Energiebänder" (schwach ausgezogene Kurven) kann man die Abhängigkeit auf die erste Zone reduzieren, wie in Fig. 5b dargestellt

sich dagegen ein Wert, der jedoch von der Richtung abhängt; seine Extremwerte sind $m^*_{nl} = 1{,}57\, m$ für die „longitudinale" Komponente des Wellenzahlvektors parallel zur Raumdiagonale und $m^*_{nt} = 0{,}082\, m$ für die dazu senkrechte „transversale" Komponente [11]. Defektelektronen halten sich am oberen Rand des Valenzbandes auf, Elektronen am unteren Rand des Leitungsbandes; zu diesen Energien gehören also die gemessenen effektiven Massen und die ihnen entsprechenden Krümmungen der $E(\mathfrak{k})$-Abhängigkeit. Die Flächen konstanter Energie im dreidimensionalen $E(\mathfrak{k})$-Raum sind also für den oberen Rand des Valenzbandes zwei beinahe zusammenfallende Kugelflächen um $\mathfrak{k} = 0$ als Zentrum, für den unteren Rand des Leitungsbandes dagegen acht Rotationsellipsoide. Ihre langen Achsen liegen parallel zu den Raumdiagonalen und ihre Mittelpunkte auf den Raumdiagonalen, wahrscheinlich bei $\mathfrak{k} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ (mit a = Gitterkonstante), sicher aber nicht bei $\mathfrak{k} = 0$.

Mit diesen und zahlreichen anderen experimentellen und theoretischen [23] Ergebnissen ist das Energieschema des Ge in Fig. 6 entworfen worden [5], das offensichtlich weitaus komplizierter ist als das einfache Modellschema der Fig. 5b. Um jetzt die Spektren an Hand dieses Modells diskutieren zu können, muß man noch wie beim Energieschema eines Atoms die Auswahlregeln kennen. Für Elektronen in Kristallen lautet die wichtigste $\Delta\mathfrak{k} = 0$, d.h., der Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ eines Elektrons bleibt bei der Absorption oder Emission eines Lichtquants unverändert. Wegen des oben erwähnten Zusammenhangs zwischen $\mathfrak{k}$ und dem Impuls $\mathfrak{p}$ ist das im wesentlichen der Impulserhaltungssatz, denn neben dem Impuls des Elektrons kann der sehr viel kleinere des Lichtquants ganz vernachlässigt werden. Dazu ein Zahlenbeispiel: bei einer Wellenlänge von 0,5 μ ist der Impuls eines Lichtquants von gleicher Größe wie der Impuls eines Elektrons mit einer kinetischen Energie von $6 \cdot 10^{-6}$ eV.

Von der Eigenabsorption des Ge soll hier nur der Verlauf an der langwelligen Grenze, der *Absorptionskante*, diskutiert werden, denn dieser zeigt ein Verhalten, das auch bei manchen anderen Halbleitern gefunden worden ist, z.B. bei der ganzen PbS-Gruppe. Die Eigenabsorption nimmt hier mit wachsender Wellenlänge nicht gleichmäßig ab, sondern ihr ist ein Ausläufer vorgelagert, der bei einer logarithmischen Ordinatenteilung eine deutliche Stufe bildet (Fig. 7). Die Erklärung folgt aus Fig. 6. Der echten Eigenabsorption entsprechen senkrechte

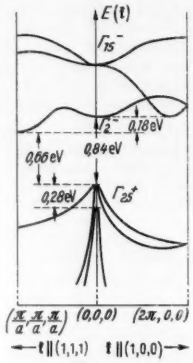


Fig. 6

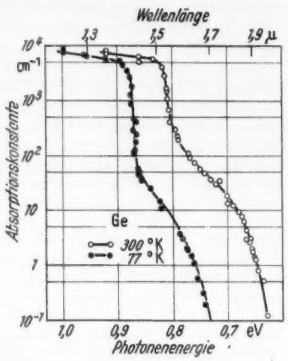


Fig. 7

Fig. 6. Die $E(\mathfrak{k})$-Abhängigkeit für Ge, dargestellt für zwei kristallographisch verschiedene Richtungen, nämlich parallel zur Würfelkante und parallel zur Raumdiagonale des kubischen Gitters [5]. Die drei unteren, mit Γ_{25} bezeichneten Energiebänder sind Valenzbänder, die drei oberen, mit Γ_{15} und Γ_2 bezeichneten sind Leitungsbänder. In p-leitendem Ge entsprechen den Defektelektronen unbesetzte Zustände in der Nähe des Maximums der Valenzbänder bei $\mathfrak{k} = 0$, den Elektronen in n-leitendem Ge dagegen besetzte Zustände nahe dem Minimum des Leitungsbandes Γ_2^- bei $\mathfrak{k} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$

Fig. 7. Absorptionskante des Ge. Diese Messungen zeigen besonders eindringlich, wie sehr die Bezeichnung „Absorptionskante" gerechtfertigt ist [10], vgl. auch [15]

Übergänge von einem der unteren Valenzbänder, die sämtlich voll mit Elektronen besetzt sind, in die oberen leeren Leitungsbänder. Der kürzeste Abstand bei $\mathfrak{k} = 0$ beträgt bei Zimmertemperatur etwa 0,84 eV, und tatsächlich beginnt der erste steile Abfall der Eigenabsorption bei dieser Energie. Gäbe es keine Auswahlregeln, würde die Kante dagegen bei nur 0,66 eV liegen, weil das der energetische Abstand zwischen dem absoluten Minimum des Leitungsbandes und dem absoluten Maximum des Valenzbandes ist. Er ist jedoch verboten, weil die zugehörigen $\mathfrak{k}$-Werte verschieden sind. Tatsächlich deutet man die Stufe in der Absorptionskante durch solche eigentlich verbotenen Übergänge mit der Annahme, daß am Absorptionsprozeß auch Gitterschwingungen beteiligt sind, durch die die Impulsbilanz gewahrt wird [1]. Damit werden zunächst die im Vergleich zur echten Eigenabsorption nur kleinen Werte der Absorptionskonstante erklärt. Mit wachsender Temperatur nimmt die Stärke der Gitterschwingungen zu, also auch die Wahrscheinlichkeit solcher indirekten Übergänge. Auch diese Tatsache ist in Fig. 7 zu erkennen, die Stufe wird deutlich höher. Die Verschiebung der Kante nach längeren Wellen mit wachsender Temperatur hat jedoch nichts mit den indirekten Übergängen zu tun. Das ist das normale Verhalten einer Absorptionskante, für das es nur wenige Ausnahmen gibt. — Man darf jetzt aber nicht jeden Ausläufer der Eigenabsorption durch indirekte Übergänge erklären. Störungen des idealen Kristallgitters, z.B. Versetzungen, haben einen ähnlichen Einfluß auf die Absorptionskante und können nur durch eine sorgfältige Untersuchung von den indirekten Übergängen unterschieden werden.

(Schluß folgt.)

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Modell der Ionosphäre

Aus Rußland kommen Mitteilungen darüber, daß eine am 21. Februar d. J. gestartete Rakete noch in einer Höhe von 470 km die unerwartet hohe Elektronenkonzentration von etwa 10^6 Elektronen/cm³ vorfand, und weiters, daß die bisherigen Satelliten-Beobachtungen eine Abnahme der Elektronenkonzentration oberhalb des F_2-Schicht-Maximums ergeben, die etwa 5—6mal langsamer sei als der Konzentrationsanstieg unterhalb dieses Maximums. Andrerseits liegen aus letzter Zeit umfangreiche Beobachtungen[1],[2]) mittels der Ultrakurzwellen-Echos vom Mond vor, die den Gesamtelektronengehalt einer vertikalen Einheitssäule oberhalb des Schichtmaximums rund 3mal so groß ergeben als jenen unterhalb des Maximums. Es liegen damit bemerkenswerte Daten über die Elektronenkonzentration gerade jener Teile der Ionosphäre vor, die uns mit den bisherigen Beobachtungsmethoden nicht zugänglich waren, und es erhebt sich daher

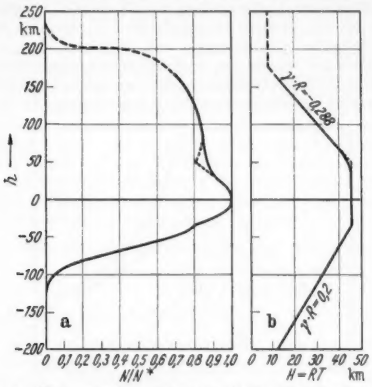


Fig. 1 a u. b. Elektronenkonzentration N/N^* (Abszisse in Fig. 1 a) als Funktion der Höhe h (Ordinate) unter der Voraussetzung, daß die Temperatur den in Fig. 1 b dargestellten Verlauf besitzt

die Frage, inwiefern das von BURKARD[3]) aufgestellte Modell der Ionosphäre diesen Beobachtungen zu entsprechen vermag.

Die ausführlichen Rechnungen hierzu werden an anderer Stelle zu erläutern sein, hier sei nur ein Diagramm (Fig. 1 a) mitgeteilt, das — unter plausiblen Annahmen über den Temperaturverlauf mit der Höhe (Fig. 1 b) errechnet — die Elektronenkonzentration N/N^* zu einem willkürlich herausgegriffenen Zeitpunkt am Tage in verschiedenen Höhen zeigt, wobei von störenden Einflüssen einer etwaigen Diffusion oder einer Dissoziation des Stickstoffs abgesehen wurde. Der Berechnung liegt die Gleichgewichtsbedingung: Elektronenproduktion $= q_0 \cdot p/T \cdot \exp(-A\,p/g \cos\chi) = \alpha_0 \cdot p^k \cdot T^n \cdot N =$ Elektronenvernichtung (je cm³ und sec) nach den Ansätzen bei BURKARD[3]) zugrunde, wobei die Konstanten $k = n = \frac{1}{2}$ gesetzt wurden. Für den Temperaturanstieg im unteren Teil der Ionosphäre wurde $R \cdot dT/dh = 0{,}2$ gewählt (entsprechend bisherigen Raketenergebnissen), für die Temperaturabnahme oberhalb des Schichtmaximums war $R \cdot dT/dh = -0{,}288$, einem adiabatischen Gleichgewicht entsprechend, angesetzt worden. Da das Modell nichts darüber aussagt, in welcher Höhe diese Temperaturabnahme von Isothermie oder einem eventuellen neuerlichen Temperaturanstieg abgelöst wird, ist der oberste Teil der Kurven nur strichliert eingezeichnet. Für die Skalenhöhe" $H = R \cdot T$ ergibt sich im Maximum der Wert 65,3 km, er kann nicht beliebig angenommen werden.

Das Diagramm läßt unschwer erkennen, daß das Modell auch die neuen Beobachtungsdaten richtig wiederzugeben vermag.

Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität, Graz

OTTO BURKARD

Eingegangen am 3. Juli 1958

[1]) EVANS, J. V.: J. Atmosph. Terr. Phys. 11, 259 (1957). — [2]) BAUER, S. J., u. F. B. DANIELS: J. Geoph. Res. 63, 439 (1958). — [3]) BURKARD, O.: Geofis. pura e appl. 37, 145 (1957).

Der Einfluß der Temperatur auf das Verteilungsgesetz der ferromagnetischen Bereiche vom Standpunkt der Koerzitivkraft

In einer früheren Arbeit[1]) hat einer von uns gezeigt, daß das Maximum der inneren Reibung, die in einem ferromagnetischen Metall durch ein longitudinales magnetisches Wechselfeld hervorgerufen wird[2-5]), das Verteilungsgesetz der ferromagnetischen Bereiche vom Standpunkt der Koerzitivkraft widerspiegelt, während die effektive Stärke des magnetischen Wechselfeldes, bei welcher dieses Maximum erscheint, die wahrscheinlichste Koerzitivkraft $\overline{H}_a$ darstellt.

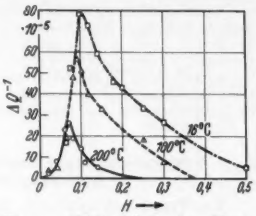


Fig. 1. Abhängigkeit des Maximums der inneren Reibung von der Temperatur bei einer Nickelprobe von großer Reinheit nach einer thermischen Behandlung von 3 Std bei 500° C im Vakuum

Wenn wir mit y_{H_a} die Zahl der Bereiche in der Volumeneinheit bezeichnen, deren Wände sich reversibel unter dem Einfluß der während der Messungen angewandten Belastung in einem magnetischen Wechselfeld von der Stärke H_a verschieben, und mit $y_{\overline{H}_a}$ die Zahl von Bereichen in der Volumeneinheit, deren Wände sich reversibel unter dem Einfluß der während der Messungen angewandten Belastung in einem magnetischen Wechselfeld von der Stärke $\overline{H}_a$ verschieben, dann wird

$$y_{H_a}/y_{\overline{H}_a} = \sqrt{\Delta Q^{-1}/(\Delta Q^{-1})_{\max}} \tag{1}$$

oder, wenn wir eine Maxwellsche Verteilung annehmen,

$$y_{H_a}/y_{\overline{H}_a} = (H_a^2/\overline{H}_a^2)\, e^{1-H_a^2/\overline{H}_a^2}, \tag{2}$$

wo ΔQ^{-1} die Differenz zwischen der inneren Reibung in einem magnetischen Wechselfeld von der Stärke H_a und der

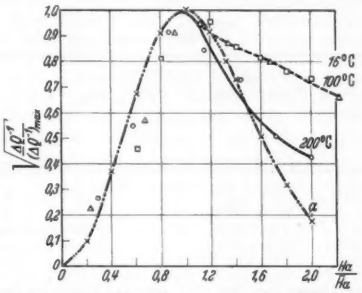


Fig. 2. Das theoretische Verteilungsgesetz (a) und die experimentellen Verteilungsgesetze bei 16, 100 und 200° C, errechnet an Hand der Fig. 1 mit Hilfe der Gl. (1)

inneren Reibung im entmagnetisierten Zustand bedeutet, während $(\Delta Q^{-1})_{\max}$ der Maximalwert dieser Differenz ist.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Temperatur auf das Verteilungsgesetz der ferromagnetischen Bereiche vom Standpunkt der Koerzitivkraft behandelt. Zu diesem Zweck haben wir die Abhängigkeit des Maximums der inneren Reibung von der Temperatur, welche eine Nickelprobe von großer Reinheit nach einer thermischen Behandlung von 3 Std bei 500° C im Vakuum aufweist, studiert. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 wiedergegeben. Man kann feststellen, daß mit dem Anwachsen der Temperatur der Effekt immer weniger ausgeprägt ist, daß das Intervall, in welchem dieser Effekt erscheint, sich immer mehr verengt und daß die wahrscheinlichste Koerzitivkraft sich vermindert.

In Fig. 2 stellt Kurve a das theoretische Verteilungsgesetz (2) dar, mit welchem die experimentell bei 16° C, 100° C und 200° C gefundenen und mit Hilfe von Gl. (1) errechneten Verteilungsgesetze verglichen werden.

Die Steigerung der Temperatur auf 200° C hat eine spürbare Veränderung des Verteilungsgesetzes zur Folge, vor allem im Bereich $H_a/\overline{H}_a > 1$, wo es sich dem theoretischen Wert ziemlich gut nähert. Die Veränderung besteht in der Abnahme der Zahl der Bereiche, deren Wände sich reversibel unter der während der Messungen angewandten Belastung im magnetischen Wechselfeld mit einer größeren Effektivstärke als $\overline{H}_a$ verschieben.

Laboratorium für Physik der Technischen Hochschule, Timisoara/Rumänien

B. Rothenstein und J. Hrianca

Eingegangen am 7. Juli 1958

[1]) Rothenstein, B.: Im Druck. — [2]) Esau, A., u. H. Kortum: Forsch. Geb. Ing.-Wes. 3, 144 (1932). — [3]) Cişman, A., A. Chişu u. St. Bojin: Studii şi Cercetări de Fizică 3, 91 (1952). — [4]) Misek, K.: Czechosl. J. Phys. 5, 420 (1955); 6, 330 (1956); 7, 247 (1957). — [5]) Cişman, A., u. B. Rothenstein: a) J. Hrianca Academia RPR Baza Timişoara Studii şi Cercetări Ştiinţifice 4, Nr. 3—4, 71 (1957).— b) J. Hrianca. Cs. Cas. Fys. 8, 387 (1958).

Kristallanisotropie und Magnetostriktion beim Hall-Effekt in ferromagnetischen Stoffen

Ein Trafoblech mit 3,3% Si mit ausgeprägter Gosstextur ist weitgehend einem Einkristall ähnlich, der als ebene Platte parallel zu (01$\bar{1}$) geschnitten ist. Der Walzrichtung entspricht die Würfelkantenrichtung [100], der Querrichtung die Flächendiagonale [011] und der Blechnormale die Richtung [01$\bar{1}$]. Aus einem solchen Gossblech wurden 3 Streifenproben mit den Abmessungen 150 × 50 × 0,3 mm und den Längsrichtungen [100], [111] und [011] geschnitten und hieran der Hall-Effekt gemessen. Beim äußeren Felde 0 liegen die Magnetisierungsvektoren aus Gründen der geometrischen Gestalt vorwiegend in der Längsrichtung. Wenn die Sättigungsmagnetisierung in Richtung der Blechnormale erreicht ist, liegen in allen 3 Proben die Magnetisierungsvektoren in derselben [01$\bar{1}$]-Richtung. Die Messung des Hall-Feldes ergab dagegen Unterschiede zwischen den 3 Richtungen. Die Hall-Konstante R_1 ist bei dem [100]-Streifen größer als bei [011] und hier wiederum größer als bei [111]. $R_1[100] = 113{,}1 \cdot 10^{-12}$ V cm/Gauß · A; $R_1[011] = 109{,}9 \cdot 10^{-12}$ V cm/Gauß · A; $R_1[111] = 106{,}9 \cdot 10^{-12}$ V cm/Gauß · A. Die Kurven, die das Hall-Feld als Funktion der Induktion darstellen, biegen nach erreichter Sättigung um und gehen in einen flacheren, geradlinigen Ast über. Diese

Tabelle 1

Werkstoff	Hall-Konstante R_1 $\sigma = 0$ Volt · cm / Gauß · A	Untersuchter Spannungsbereich bis σ_{max} kp/mm²	$\frac{\Delta R_1}{R_1} \cdot \frac{1}{\sigma}$ %/kp/mm²	R_0 Volt · cm / Gauß · A
Karbonyleisen .	$5{,}87 \cdot 10^{-12}$	6	1,2	$1{,}43 \cdot 10^{-12}$
46% Ni-Fe . .	$58{,}10 \cdot 10^{-12}$	8	0,73	$2{,}08 \cdot 10^{-12}$
80% Ni-Fe . .	$1{,}34 \cdot 10^{-12}$	5	8,89	$-2{,}09 \cdot 10^{-12}$
Karbonylnickel	$-5{,}27 \cdot 10^{-12}$	4	4,09	$-0{,}59 \cdot 10^{-12}$

Kurvenäste liegen bei den 3 Proben parallel untereinander. Der normale Hall-Effekt nach erreichter Sättigung ist also für alle Proben der gleiche und unabhängig von der Richtung, in der der Strom den Prüfling bzw. den Kristall durchsetzt. $R_0 = 6{,}05 \cdot 10^{-12}$ V cm/Gauß · A. Das aus dem oberen Ast der Hall-Feldkurve auf die Induktion Null extrapolierte Hall-Feld ist bei [100] am größten und bei [111] am kleinsten. $\mathfrak{E}_H[100] = 211{,}1 \cdot 10^{-8}$ V cm/A; $\mathfrak{E}_H[011] = 207{,}8 \cdot 10^{-8}$ V cm/A; $\mathfrak{E}_H[111] = 203{,}5 \cdot 10^{-8}$ V cm/A.

Dieser Effekt ist eine Anisotropie der Beweglichkeit von Ladungsträgern im ferromagnetischen Kristall; denn die Magnetisierungsrichtung bei Sättigung ist für alle Proben gleich; der Unterschied besteht nur in der Richtung der Strombahn relativ zu den Achsen des Kristallgitters.

An vier ferromagnetischen Stoffen wurde der Einfluß einer in Stromrichtung wirkenden elastischen Zugspannung auf die Größe des magnetisierungsabhängigen Hall-Effekts untersucht. Bei Karbonyleisen (kubisch-raumzentriert) und bei einer 46%igen Nickel-Eisen-Legierung (kubisch-flächenzentriert) sind die Hall-Konstanten R_0 und R_1 beide positiv; bei einer 80%igen Ni-Fe-Legierung ist R_0 negativ und R_1 noch positiv. Bei Nickel (Karbonylnickel) sind sowohl R_0 als auch R_1 negativ; hier ist auch die Magnetostriktion negativ. Bei allen 4 Stoffen wurde ein Einfluß der Zugspannung auf die Hall-Konstante R_1 gefunden; R_1 wurde durch Zug nach der negativen Seite hin verschoben, d.h. bei den drei erstgenannten Werkstoffen mit positivem R_1 vermindert und bei Nickel in negativer Richtung vergrößert (Tabelle 1). Die Änderung von R_1 ist der Zugspannung proportional.

Eine Wirkung des Zugs auf den ordentlichen Hall-Effekt wurde nicht festgestellt.

Düsseldorf, Max-Planck-Institut für Eisenforschung

W. Jellinghaus und M. P. de Andrés

Eingegangen am 15. August 1958

Zur Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung an der Innenantikathode eines Betatrons

Ende 1957 wurde im Physikalischen Institut der Universität Würzburg ein von den Siemens-Reiniger-Werken in Erlangen entwickeltes 35 MeV-Betatron in Betrieb genommen. Dieses ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt worden, die auch die damit durchgeführten Untersuchungen unterstützt.

Als erstes haben wir den Vorgang der Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung an Innenantikathoden unseres Betatrons untersucht. Hierbei treffen 30 MeV-Elektronen am Ende des Beschleunigungsvorganges auf Antikathoden, die im Führungsfeld im Innern des Vakuumgefäßes aufgestellt sind. Intensität und Winkelverteilung der von schnellen Elektronen erzeugten Röntgen-Bremsstrahlung lassen sich für den Fall,

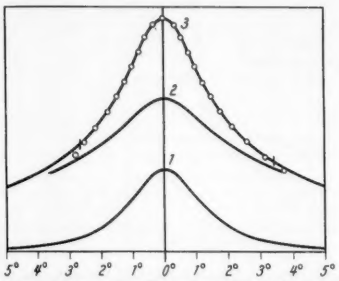


Fig. 1. Winkelverteilung der Bremsstrahlung einer zylindrischen Pt-Antikathode. ooooooo Meßpunkte (aus einer Registrierkurve). ——— berechnet; *1* Anteil vom ersten streifenden Auftreten, *2* Anteil vom zweiten vollen Treffen, *3* Summe. — (Die senkrechen Striche bei Kurve 3 deuten den Rand des Strahlaustrittsfensters am Beschleunigungsgefäß des Betatrons an)

daß die Elektronen eine gleichmäßig dicke Antikathode senkrecht treffen, berechnen[1]), [2]). Bei der Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung an der Innenantikathode eines Betatrons wird dieses im wesentlichen durch 2 Effekte modifiziert: a) Der Radius der Elektronenbahn ändert sich pro Umlauf nur sehr wenig (etwa 0,1 μ für unser Betatron); die Elektronen treffen deshalb die üblicherweise verwendeten Antikathoden zunächst streifend, durchsetzen also keine Schicht einheitlicher Dicke. — b) Elektronen, die die Antikathode nach Durchlaufen einer dünnen Schicht verlassen, können im stabilen Bereich des Betatronfeldes bleiben und so die Antikathode mehrfach treffen.

Untersuchungen wurden mit einer 1,6 × 2,0 cm² großen, 60 μ dicken Cu-Folie durchgeführt. Die örtliche Verteilung der durch den Prozeß Cu^{63} $(e, e' n)$ Cu^{62} erzeugten 9,7 min-Aktivität wurde nach der von Camac[3]) angegebenen Technik nach Zerschneiden der Folie in einem 2π-Zählrohr ausgemessen. Eine Analyse der Aktivitätsverteilung ergab für die mittlere Zahl der Durchläufe von 30 MeV-Elektronen durch die Cu-Folie den Wert von 6,5. Aus dem Ergebnis anderer Versuche kann für eine 50 μ starke Al-Folie auf eine mittlere Durchgangszahl von etwa 25 geschlossen werden. Die gefundenen Werte stehen in befriedigender Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer Monte-Carlo-Berechnung für die statistische Summation der Streuwinkel und Energieverluste bei den Mehrfachdurchgängen.

Die Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung an zylindrischen Antikathoden aus Al und Pt von 2 mm ⌀ konnte durch Analyse der Winkelverteilung der ausgesandten Strahlung geklärt werden. Diese werden zunächst vom Elektronenstrahl in einer Randzone getroffen, die eine wirksame Dicke von etwa

30 μ hat. Bei diesem ersten Durchsetzen werden durch Winkelstreuung und Energieverlust Betatronschwingungen angefacht. Im Falle des Aluminiums ist deren Amplitude so klein, daß praktisch alle Elektronen weitere Umläufe im Führungsfeld des Betatrons machen können, die radiale Versetzung am Orte der Antikathode ist aber bei einem der weiteren Umläufe so groß, daß die Treffer gleichmäßig über die Fläche der Antikathode verteilt sind; die Antikathode wird „massiv" getroffen. Nach diesem Durchlauf scheiden die Elektronen durch Energieverlust und Winkelstreuung aus dem Strahl aus. Die beobachtete Winkelverteilung entspricht praktisch dem für eine etwa 2 mm dicke, senkrecht getroffene Aluminiumantikathode zu erwartenden Verlauf; der Beitrag der Strahlung aus dem ersten Durchgang ist erwartungsgemäß unbedeutend.

Für eine zylindrische Platinantikathode kommt man nur in folgender Weise zu einer befriedigenden Deutung der gemessenen Winkelverteilung: Die beim ersten streifenden Durchlauf in einer etwa 0,1 μ breiten und 30 μ dicken Randzone erzeugte Strahlung kann nicht mehr vernachlässigt werden; sie liefert eine Verteilung nach Kurve 1 (Fig. 1). Die Amplituden der bei diesem ersten Treffen angefachten Betatronschwingungen sind so groß, daß nur etwa $^2/_3$ der Elektronen weitere Umläufe im Betatronfeld machen können. Sie liefern dann beim massiven Treffen des Platinzylinders die Verteilung nach Kurve 2 (Fig. 1). Die Angabe einer einheitlichen effektiven Antikathodendicke aus Winkelverteilungsmessungen für eine solche Antikathode ist nicht möglich.

Für weitere Versuche haben wir eine 2 mm dicke (Fläche = 5×5 mm²) Antikathode aus Platin benutzt, bei der das massive Treffen durch eine besondere Streufolie aus 50 μ starkem Al erzwungen wurde, die 0,2 mm über die Platinantikathode vorragte. In ihr werden die Elektronen hinreichend gestreut, ohne einen wesentlichen Beitrag zur Strahlung zu geben. Die gemessene Winkelverteilung hat den für eine 2 mm starke Platinantikathode zu erwartenden Verlauf.

Physikalisches Institut der Universität, Würzburg
G. Harigel, H. Kulenkampff, M. Scheer
und J. Seyerlein

Eingegangen am 1. Juli 1958

[1]) Sirlin, A.: Physic. Rev. **101**, 1219 (1956). — [2]) Lanzl, L. H., u. O. Hanson: Physic. Rev. **83**, 959 (1951). — [3]) Camac, M.: Rev. Sci. Instruments **24**, 290 (1953).

Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung eines 35 MeV-Betatrons

Die spektrale Energieverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung, die an zylindrischen Innenantikathoden unseres Betatrons (vergleiche vorangehende Mitteilung) erzeugt wird, wurde für die Emissionsrichtung 0° gegen den Elektronenstrahl bestimmt. Die Messung erfolgte mit einem magnetischen Compton-Spektrometer, bei dem die Compton-Elektronen in einer 0,5 mm starken Be-Scheibe ausgelöst werden.

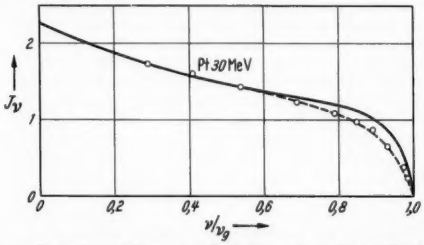


Fig. 1. Energieverteilung im Spektrum einer Pt-Antikathode bei 30 MeV. oooooooo gemessen; ——— berechnet nach Schiff; — — — berechnet mit Berücksichtigung des Energieverlustes der Elektronen

Für die Platinantikathode (⌀ = 2 mm) ergibt sich bei einer Elektronenenergie von 30 MeV nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen der in Fig. 1 dargestellte Verlauf. Zum Vergleich ist die Kurve eingezeichnet, die aus der von Schiff[1]) angegebenen, die Abschirmung berücksichtigenden Formel für sehr dünne Antikathoden (Elementarprozeß) und 0°-Richtung folgt. Der Höhe nach ist sie auf den Meßpunkt am linken Kurvenende normiert. In der Nähe der Grenzfrequenz zeigt sich ein deutlicher Unterschied; dieser läßt sich erklären, wenn man gemäß der vorangehenden Mitteilung beachtet, daß die Elektronen die Antikathode nicht nur streifend treffen, sondern sie in ihrer vollen Dicke durchsetzen. Sie erleiden dabei merkliche Energieverluste durch Ionisation und Strahlung. Berücksichtigt man diese, unter Aufsummierung des Beitrags verschiedener Schichtelemente zur 0°-Intensität, so ergibt sich theoretisch der gestrichelt gezeichnete Verlauf. Im Hinblick auf die uneinheitliche Dicke der zylindrischen Antikathode stimmen die Messungen hiermit recht befriedigend überein. Im Vergleich zu dieser Korrektur wegen Energieverlusten kann der von Hisdal[2]) diskutierte Einfluß der Elektronenstreuung auf das berechnete Spektrum vernachlässigt werden.

In Fig. 2 ist das an Pt gemessene Spektrum mit den an einer Al-Antikathode gleicher Form bei Elektronenenergien von 20 bzw. 30 MeV ermittelten Spektren verglichen. Wie daraus ersichtlich ist, werden offenbar zwei Erwartungen der Theorie[3]) jedenfalls qualitativ richtig wiedergegeben: Bei zwei verschiedenen Elementen und fester Elektronenenergie enthält das Spektrum des Elementes mit der niedrigeren Ordnungszahl wegen der geringeren Abschirmung relativ mehr Quanten kleinerer Energie. Andererseits zeigen die Spektren des gleichen Elementes bei verschiedenen Elektronenenergien mit wachsender Energie eine Anhebung der Spektralkurven im Gebiet der höheren Frequenzen. Die in Fig. 2 wiedergegebenen Meßkurven sind nicht korrigiert hinsichtlich der Energieverluste der Elektronen. Da diese bei dem schwereren Element größer sind, bewirken sie, daß der theoretisch zu erwartende Unterschied Pt—Al etwas verkleinert wird. Andererseits sind im Falle des Al die relativen Energieverluste bei 20 MeV größer als bei 30 MeV, sie können also einen Unterschied im beobachteten Sinne erzeugen. Dieser wäre aber wesentlich geringer, als er von uns gemessen wurde.

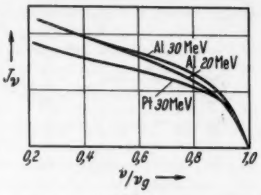


Fig. 2. Vergleich gemessener Bremsstrahlungsspektren von Pt- und Al-Antikathoden. Die Kurven für 30 MeV sind am rechten Ende, die beiden Kurven mit Al am linken Ende auf gleiche Höhe normiert; Energieverluste der Elektronen sind nicht berücksichtigt

Die Energieverluste in den hier verwendeten Innenantikathoden müssen eine merklich stärkere Abhängigkeit der Form des Spektrums von der Emissionsrichtung hervorrufen, als die theoretische Formel für den Elementarprozeß allein erwarten läßt. Qualitativ konnten wir dies bestätigen durch einige orientierende Versuche, bei denen die Aktivierung von C bzw. Cu in Abhängigkeit vom Winkel gemessen wurde.

Messungen mit anderen Antikathoden sind vorbereitet. Eine ausführliche Veröffentlichung soll in Kürze in der Zeitschrift für Physik erscheinen.

Physikalisches Institut der Universität, Würzburg
H. Kulenkampff, M. Scheer, E. Schrüfer
und J. Seyerlein

Eingegangen am 1. Juli 1958

[1]) Schiff, L. J.: Physic. Rev. **83**, 252 (1957). — [2]) Hisdal, E.: Physic. Rev. **105**, 1821 (1957). — [3]) Heitler, W.: The quantum theory of radiation. Oxford 1944.

Zur Frage der Fluoreszenzausbeute von Natrium-Salicylat im UV- und Röntgengebiet

Um die Kenntnis über den Fluoreszenzvorgang zu vertiefen, soll die Energieausbeute eines viel verwendeten organischen Leuchtstoffes, Natrium-Salicylat, bestimmt werden. Zunächst wurde nachgewiesen, daß Na-Salicylat den Grundregeln der Fluoreszenzerregung gehorcht: Entsprechend dem Stokesschen Gesetz tritt eine merkbare Fluoreszenz erst auf, wenn das anregende Licht kurzwelliger als die Fluoreszenzstrahlung ist. Dabei ändert sich die Spektralverteilung des Fluoreszenzlichtes bei Anregung durch Licht verschiedener Wellenlänge nicht[1]),[2]). Die Ausstrahlung erfolgt unabhängig von der Einfallsrichtung des erregenden Lichtes nach allen Seiten. Auch die Intensität der anregenden Strahlung hat auf die Ausbeute keinen Einfluß (Knoblauchsches Gesetz).

Für die Messung der absoluten Energieausbeute im Röntgengebiet wurde eine Versuchsanordnung verwendet, die der von Broser et al.[3]) ähnlich war. Ein eng ausgeblendetes Bündel stark gefilterter Röntgenstrahlen fällt unter einem

Winkel von 45° auf eine fein-kristalline Na-Salicylatschicht geringer Dicke. Die Massenbelegung war 0,01 g/cm². Das aus der Leuchtstoffschicht emittierte Fluoreszenzlicht gelangt durch ein Rohr aus Al-Folie auf die Photokathode eines abgeschirmten Multipliers (RCA 1P28), dessen Ausgangsstrom galvanometrisch gemessen wird. Nach einer Eichung[1]) und der Integration über alle Emissionsrichtungen kann die gesamte erzeugte Lichtenergie bestimmt werden. Die im Leuchtstoff absorbierte Energie ergibt sich aus dem Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen (GLOCKER). Das Verhältnis der Fluoreszenzlichtenergie zu der im Leuchtstoff absorbierten Energie des erregenden Lichtes wird als Energieausbeute A bezeichnet. Für Na-Salicylat wird für A ein Wert von 0,04 gefunden, für Phenanthren in guter Übereinstimmung mit BROSER et al.[5]) 0,036.

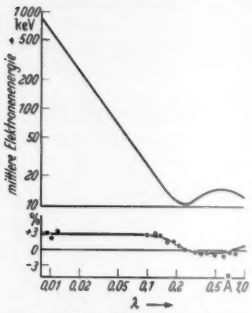


Fig. 1. *Oben:* Die mittlere Energie der ausgelösten Sekundärelektronen in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung. *Unten:* Verhältnis der in 1,293 mg Na-Salicylat absorbierten Energie zu der in gleicher Masse Luft absorbierten Energie (——) und i/D (●) in Abhängigkeit von der Strahlenqualität. Die Meßwerte zwischen 1,0 und 0,1 Å sind unter den Bedingungen der Normalstrahlung[9]) gewonnen

Für die Prüfung der Wellenlängenabhängigkeit von A seien drei Voraussetzungen genannt: 1. Der Multiplier-Ausgangsstrom i ist proportional der emittierten Fluoreszenzlichtenergie[6]). 2. Die in r gemessene Dosis D ist der in 1,293 mg Luft absorbierten Energie proportional. 3. Na-Salicylat erfüllt die Bedingungen der Luftäquivalenz hinreichend[7]), [8]). Daher ist die in 1,293 mg Na-Salicylat absorbierte Energie in erster Näherung der in Luft gleicher Masse absorbierten Energie gleich, also der Dosis in r proportional. Dies zeigt die Kurve im unteren Teil der Fig. 1. Der geringgradige Anstieg bei $\lambda < 0{,}2$ Å ist durch eine Abweichung von der Luftäquivalenz bedingt. Die im Na-Salicylat vorhandene Elektronenkonzentration, die die Häufigkeit des Compton-Effektes bestimmt, ist um 2,5% größer als in Luft. In Fig. 1 ist außerdem das Verhältnis der gemessenen Werte von i und D eingetragen. Aus der guten Übereinstimmung mit der ausgezogenen Kurve folgt, daß das Verhältnis der Energie des entstandenen Fluoreszenzlichtes zu der gesamten im Na-Salicylat in Sekundärelektronen-Energie transformierten Energie des eingestrahlten Röntgenlichtes konstant ist. Die Energieausbeute der Fluoreszenz von Na-Salicylat ist also im Röntgengebiet konstant. Sie ist — wie Fig. 1 erkennen läßt — unabhängig von der Energie der einzelnen Sekundärelektronen.

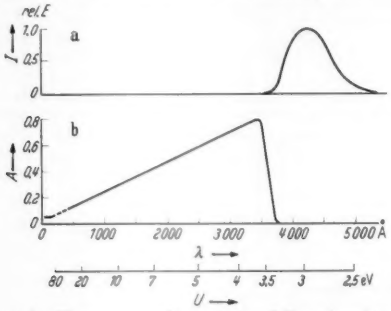


Fig. 2 a u. b. Fluoreszenzspektrum (a) und Energieausbeute (b) von Na-Salicylat

Für die Fluoreszenzanregung durch UV-Licht ist von HAMMANN[1]), WATANABE und INN[10]) die Quantenausbeute Q gemessen worden. Hierbei ergab sich, daß Q bei Na-Salicylat in weitem Bereich konstant und gleich 1 ist; d.h., jedes einfallende UV-Quant löst — im Gegensatz zum Röntgenquant ($Q > 1$) — unabhängig von seiner Energie ein Fluoreszenzquant aus. Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich die Energieausbeute leicht berechnen. In Fig. 2 ist A in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes — UV- und Röntgenstrahlung — aufgetragen. Aus dem Kurvenverlauf im UV-Gebiet ist zu entnehmen, daß zur Fluoreszenzanregung 3 bis 3,5 eV benötigt werden. Der Übergang von der konstanten Quantenausbeute zur konstanten Energieausbeute vollzieht sich bei etwa 150 Å. Das entspricht einer Energie von etwa 80 eV. Von hier ab werden konstant 4% der absorbierten Energie in Fluoreszenzenergie umgesetzt. Die Fluoreszenzanregung erfolgt im UV-Gebiet direkt durch die Quanten, bei Röntgenbestrahlung praktisch nur durch die ausgelösten Elektronen.

Herrn Dr. I. BROSER, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, danke ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen.

Strahleninstitut der Freien Universität Berlin am Städtischen Krankenhaus Westend (Direktor: Prof. Dr. H. OESER)

ERNST KROKOWSKI

Eingegangen am 26. Juli 1958

[1]) HAMMANN, F.: Dipl.-Arbeit, Freie Univ. Berlin, 1955. — [2]) HARRISON, F. B., u. G. T. REYNOLDS: Phys. Rev. **79**, 732 (1950). — [3]) BROSER, I., H. KALLMANN u. U. M. MARTIUS: Z. Naturforsch. **4a**, 204 (1949). — [4]) GLOCKER, R.: Z. Physik **43**, 827 (1927); **46**, 764 (1928). — [5]) BROSER, I., L. HERFORTH, H. KALLMANN u. U. M. MARTIUS: Z. Naturforsch. **3a**, 6 (1948). — [6]) ENGSTROM, R. W.: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 420 (1947). — [7]) RUPPERSBERG, G. H.: Fortschr. Röntgenstr. **80**, 372 (1954). — [8]) KROKOWSKI, E.: Diss. Berlin 1956 und Strahlentherap. **104**, 3, 442 (1957). — [9]) WACHSMANN, F.: Strahlentherap. **83**, 41 (1950). — [10]) WATANABE, K., u. E. C. Y. INN: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 32 (1953).

Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials von Kohlenstoff-Folien

MÖLLENSTEDT und KELLER[1]) bestimmten aus der Verschiebung der Interferenzstreifen in ihrem Elektroneninterferometer das innere Potential von Kohlenstoff-Folien zu $\Phi = 24$ V. Die Folien wurden nach dem Verfahren von BRADLEY[2]) hergestellt. Ihre Dicke wurde aus der Lichtabsorption nach einer Eichkurve von A. W. AGAR[3]) ermittelt. A. und V. E. COSSLETT[4]) stellen eine neue Eichkurve für die Dicke als Funktion der Lichtabsorption auf. Hiermit und mit den experimentellen Werten von MÖLLENSTEDT und KELLER korrigieren sie das innere Potential der Kohlenstoff-Folien zu $\Phi = 15$ V. Sie weisen darauf hin, daß dieser Wert in besserer Übereinstimmung mit dem des inneren Potentials von Graphit steht (12 V), das sich aus der Brechung von Elektroneninterferenzen bei streifendem Einfall ergibt[5]). Aus Elektronenbeugungsaufnahmen schließen sie, daß ihre Folien graphitähnliche Struktur besitzen (mehr oder weniger regellos orientierte Kohlenstoff-Sechsecke mit einer Längsausdehnung der Bereiche von 6 bis 8 Å, eingebettet in eine unterschiedliche Menge von amorphem Material). Von dem Verfasser wurde das innere Potential von Kohlenstoff-Folien erneut bestimmt. Die Schichtdicke der Folien wurde nach einem von der Lichtabsorption unabhängigen Verfahren gemessen. Außerdem wurden Elektronenbeugungsaufnahmen der untersuchten Schichten hergestellt.

Zur *Messung des inneren Potentials* von Kohlenstoff wurden nach dem Verfahren von MÖLLENSTEDT und KELLER Streifenverschiebungen im Elektroneninterferometer vermessen. Aus der Streifenverschiebung, der Wellenlänge und der Dicke der untersuchten Schichten ergab sich das innere Potential von Kohlenstoff-Folien zu $\Phi = (14{,}2 \pm 1{,}0)$ V in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen korrigierten Wert.

Die *Schichtdickenbestimmung* der verwendeten Kohlenstoff-Folien erfolgte durch Wägung gleichzeitig aufgedampfter Schichten nach der Schwingquarz-Methode von G. SAUERBREY[6]). Aus der Masse wurde mit der Dichte $\varrho = 1{,}35\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ die Schichtdicke berechnet. Die *Dichte* verschiedener Kohlenstoff-Folien (250 bis 1000 Å) wurde durch Bestimmung ihrer Masse nach der Schwingquarz-Methode und durch Messung der Schichtdicke nach dem Tolansky-Verfahren[7]) ermittelt.

Die Masse der Schichten ist von ihrer Vorgeschichte abhängig. Frisch hergestellte Schichten ($\leqq 300$ Å) zeigten im Vakuum (10^{-5} Torr) innerhalb der ersten 5 bis 10 min eine mittlere Massenzunahme von etwa 10%. Nach Belüftung und anschließender Messung im Vakuum (10^{-5} Torr) war nach Einstellung eines Endzustandes die Massenzunahme auf etwa 20% gestiegen. Bei dickeren Schichten (≈ 1000 Å) wurde wegen der ungünstigeren Druckverhältnisse ($> 10^{-3}$ Torr) während des Herstellungsprozesses keine nachträgliche Massenzunahme festgestellt. Es kann angenommen werden, daß hier die Massenzunahme (Einbau von Fremdatomen) schon während des Herstellungsprozesses erfolgt.

Die mittlere Dichte der Kohlenstoff-Folien (belüftet und wieder evakuiert) ergab sich zu $\varrho = (1{,}35 \pm 0{,}03)$ g · cm^{-3}. Die größte Abweichung betrug 0,06 g · cm^{-3}.

Elektronenbeugungsaufnahmen der Folien zeigten drei sehr breite Ringe ($\lambda/\sin\vartheta = 4{,}4$ Å, 2,2 Å, 1,2 Å). Auf eine Indizierung wurde verzichtet, da die Gitterinterferenztheorie wegen der geringen Ausdehnung der kristallinen Bereiche (Halbwertsbreite der Ringe von der Größenordnung der Ringabstände) nicht mehr als gültig anzusehen ist[3]).

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg

W. LANGBEIN

Eingegangen am 14. August 1958

[1]) MÖLLENSTEDT, G., u. M. KELLER: Z. Physik **148**, 34 (1957). — [2]) BRADLEY, B.E.: Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65 (1954). — [3]) AGAR, A.W.: Brit. J. Appl. Phys. **8**, 35 (1957). — [4]) COSSLETT, A., u. V.E. COSSLETT: Brit. J. Appl. Phys. **8**, 374 (1957). — [5]) JENKINS, H.G.: Phil. Mag. (7) **17**, 457 (1934). — UYEDA, R.: Proc. Phys. Math. Soc. Japan **20**, 280 (1938). — YAMAGUTI, T.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **14**, 1, 57, 315 (1932). — [6]) SAUERBREY, G.: Vortrag 107 auf der Physikertagung in Heidelberg 1957 (Veröffentlichung in Vorbereitung). — [7]) TOLANSKY, S.: Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films. Oxford: Clarendon Press 1948. — [8]) BOERSCH, H.: Z. Physik **119**, 154 (1942).

Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften bei gerichtetem Bariumferrit

Seit 1939 ist durch die Untersuchungen BLECHSCHMIDTS[1]) die überraschend hohe Dielektrizitätskonstante von Manganferriten bekannt. Später erkannten BROCKMANN, DOWLING und STENECK[2]) einen Wert in der Größenordnung von 10^5 bei Mangan-Zink-Ferrit u.a. als Ursache der von ihnen beobachteten Dimensionsresonanz. Auf Grund ihrer Messungen an Nickel-Zink-Ferrit und allgemeinerer Überlegungen von MAXWELL[3]) und WAGNER[4]) deuteten KOOPS[5]) wie auch MÖLTGEN[6]) diese dielektrischen Eigenschaften der Ferrite als Folge eines inhomogenen Aufbaues des Sinterkörpers.

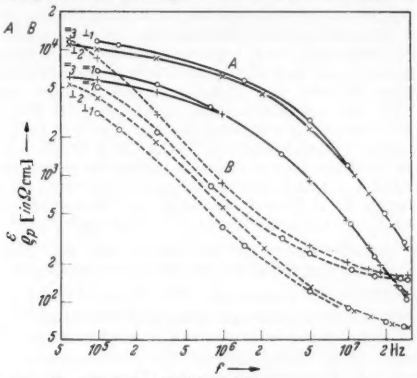


Fig. 1 A u. B. A Relative Dielektrizitätskonstante ε eines gerichteten Bariumferrits in Abhängigkeit von der Frequenz, in Vorzugsrichtung (=) und senkrecht dazu (⊥). B Spezifischer Wirkwiderstand ϱ_P desselben Bariumferrits

Folgt man der Vorstellung von KOOPS, so besteht ein Ferrit aus relativ gut leitenden Ferritkristalliten, die voneinander durch schlecht leitende Schichten getrennt sind. Das Verhalten eines derartigen Körpers im elektrischen Wechselfeld läßt sich hinreichend genau an Hand eines Modells beschreiben, das aus einer Reihenschaltung zweier verschiedener Kapazitäten mit Ableitung besteht. Auf diese Weise gelang es KOOPS, die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten und des spezifischen Wirkwiderstandes sowie des dielektrischen Verlustfaktors in guter Übereinstimmung mit der Messung zu berechnen. Ergebnisse anderer Autoren[7]) bestätigten dies auch an Ferriten unterschiedlicher Zusammensetzung.

An gerichtetem Bariumferrit wurden zur Prüfung der oben besprochenen Dispersionserscheinungen Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden kurz mitgeteilt werden. Mit einer Scheinwiderstandsmeßbrücke wurden die Kapazität und der Wirkleitwert im Frequenzbereich von 60 kHz bis 30 MHz gemessen. Hieraus wurden die relative Dielektrizitätskonstante ε und der spezifische Wirkwiderstand ϱ_P in Parallelschaltung berechnet. Veränderte Probenabmessungen schalteten Formeinflüsse aus. So hatte z.B. Probe 3 die Abmessungen $0{,}7 \times 0{,}4 \times 0{,}2$ cm^3. Alle Proben waren quaderförmig, wurden zu vergleichenden Messungen an genau gleichen Stellen des Ferritkörpers entnommen bzw. aus einem Stück zurechtgeschliffen und mit bei etwa 700° C eingebrannten Silberelektroden versehen. Auf Konstanz einer niedrigen Meßfeldstärke und der Temperatur von 25° C wurde geachtet.

Aus Fig. 1 A entnimmt man die relative Dielektrizitätskonstante eines entmagnetisierten gerichteten Bariumferrits, die in Abhängigkeit von der Frequenz parallel und senkrecht zur ursprünglichen magnetischen Vorzugsrichtung gemessen wurde, was durch entsprechende Zeichen an den Kurven angedeutet ist. Der Index 1 bezeichnet dabei zwei Messungen, bei welchen an demselben Probekörper senkrecht zueinander stehende Flächen benutzt wurden. ⊥2 bezieht sich auf eine Probe, deren Meßflächen um 45° gegenüber der ersten Richtung gedreht wurden mit der Vorzugsrichtung als Drehachse. Entsprechend bedeutet =3 Drehung der Meßflächen um 45° gleichfalls mit der Vorzugsrichtung als Drehachse. Die Frequenzgrenzen 60 kHz und 30 MHz sind apparativ bedingt.

Parallel zur magnetischen Vorzugsrichtung liegen die ε-Werte durchweg niedriger als senkrecht dazu, wobei allgemein ein starker Abfall mit der Frequenz festzustellen ist. Der Quotient aus den Dielektrizitätskonstanten der oberen

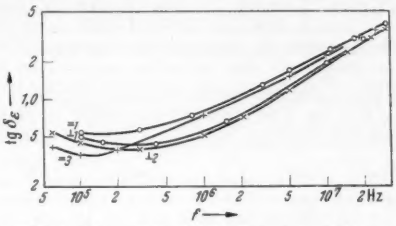


Fig. 2. Dielektrischer Verlustfaktor tg δ_ε des gerichteten Bariumferrits in Abhängigkeit von der Frequenz

und der unteren Kurven steigt von seinem Wert > 1 an der unteren Frequenzgrenze über ein Maximum (etwa 2,9) bei ungefähr 7 MHz zu dem Endwert in der Nähe von 30 MHz an.

Fig. 1 B zeigt die entsprechenden spezifischen Wirkwiderstände. Man erkennt am Vergleich mit Fig. 1 A, daß zur höheren Dielektrizitätskonstanten der niedrigere spezifische Wirkwiderstand gehört. Bei höheren Frequenzen münden die Kurven deutlich in Grenzwerte ein.

Die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors ist aus Fig. 2 zu ersehen. Über ein Minimum steigt die Kurvenschar zu Maxima oberhalb 30 MHz an. Jedenfalls wäre mit dieser Annahme der theoretischen Frequenzabhängigkeit entsprochen.

Betrachtet man die an gerichtetem Bariumferrit erhaltenen Ergebnisse, so ist eine ausgesprochene Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten und des spezifischen Wirkwiderstandes in Abhängigkeit von der Kristallorientierung zu erkennen. Im Falle dielektrischer Isotropie wäre ja kein Richtungseinfluß zu bemerken, wie durch Messungen an magnetisch isotropem Bariumferrit bestätigt wurde. Bei diesen Untersuchungen lagen die relativen Dielektrizitätskonstanten bei niedrigen Frequenzen je nach den Herstellungsbedingungen der Proben in dem weiten Bereich von 10^2 bis $10^4\,\varepsilon_0$.

Das Verhalten im Dispersionsgebiet bei niedrigen Frequenzen ist nach der Theorie auch von der geometrischen Form der Ferritkristallite und den Daten der Zwischenschichten abhängig, während die Eigenschaften oberhalb des Dispersionsgebietes (> 30 MHz) hauptsächlich von der eigentlichen Kristallanisotropie und dem Orientierungsgrad der Bariumferritkristallite bestimmt sind.

In Kürze erfolgt eine ausführlichere Darstellung der hier mitgeteilten Ergebnisse.

Standard Elektrik Lorenz AG, Bauelementewerk SAF, Nürnberg

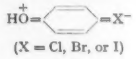
J. RUPPRECHT und C. HECK

Eingegangen am 25. Juni 1958

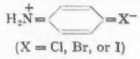
[1]) BLECHSCHMIDT, E.: Physik. Z. **39**, 212 (1938). — [2]) BROCKMANN, F.W., P.H. DOWLING u. W.G. STENECK: Physic. Rev. **77**, 85 (1950). — [3]) MAXWELL, J.C.: Electricity and Magnetism, Vol. I, Sec. 328. — [4]) WAGNER, K.W.: Ann. Physik **40**, 817 (1913). — [5]) KOOPS, C.G.: Physic. Rev. **83**, 121 (1951). — [6]) MÖLTGEN, G.: Z. angew. Phys. **4**, 216 (1952). — [7]) UITERT, L.G. VAN: Proc. I.R.E. **44**, 1294 (1956).

Expansion of the Valency Shells of Chlorine, Bromine and Iodine

It is now generally accepted that elements below the first row of the Periodic Table can in certain circumstances expand their valency shells by utilisation of their *d*-orbitals. Sulphur is an element which has been well studied in this respect[1]). For several of its compounds resonance involving the *d*-orbitals has been postulated[2]). Failure to recognise the possibility of this type of *d*-orbital resonance in the case of chlorine, bromine and iodine has led to unsatisfactory explanations of the behaviour of many halogenated organic compounds. For example, the basicities of *p*-halogenoanilines and *p*-halogenodimethylanilines or the acidities of *p*-halogenophenols have not had a convincing explanation. *p*-Fluorophenol is slightly less acidic than phenol but the other halogenophenols are much more acidic than phenol, the acidity increasing in the order Cl < Br < I[3]). This behaviour can readily be explained on the basis that resonance form such as (I) makes a significant



(X = Cl, Br, or I)
I



(X = Cl, Br, or I)
II

contribution to the structure of *p*-chloro-, *p*-bromo- and *p*-iodo-phenol due to the ability of Cl, Br and I to utilise their vacant *d*-orbitals.

In *p*-halogenoanilines the basicity falls from fluorine to iodine[3]); the same is the case with *p*-halogenodimethylanilines[4]). The basicities of the fluoro compounds are not very different from those of the parent compounds. The fluorine atom exerts both inductive and mesomeric effects, these being in opposite directions. Hence the observed behaviour of the fluoro compounds is understandable. A striking fall in basicity is observable for the chloro, bromo, and iodo compounds. This cannot be explained either by the electron-attracting inductive effect or the electron-repelling mesomeric effect of these atoms. The probability is that *p*-chloro-, *p*-bromo-, and *p*-iodo-aniline receive a significant contribution from the resonance structure (II).

The possibility of such *d*-orbital utilisation by Cl, Br, and I atoms is even greater in the electronically excited states. This may be clearly seen from the spectral data recorded in the Table 1.

The *R* groups (see Table 1) as well as the halogen atoms are electron-releasing when they exert electromeric effects individually during electronic transition. When they are present *para* to each other they should give rise to opposed electronic shifts. Such a situation should lead to absorption at a shorter wavelength than that of $R \cdot C_6H_5$. Only the fluoro compounds are seen to fulfil this expectation. The chloro, bromo, and iodo compounds absorb at significantly longer wavelengths with distinctly higher molecular extinction coefficients. This indicates the existence of conjugation between the R group and the Cl, Br, or I atom through the benzene nucleus. Thus there seems to be no doubt regarding the ability of chlorine, bromine and iodine to expand their valency shells.

Table 1. *Ultraviolet Absorption Spectra of* $p-R \cdot C_6H_4 \cdot X$. (Wavelengths in mμ)

	X=H		X=F		X=Cl		X=Br		X=I	
	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε
NHCOMe[5])	242	14500	240	13000	249	18000	252	18500	254	23000
NMe_2[6])	250	13600	247	12300	259	17000	260	19000	—	—
NH_2[7])	234·4	8000	233·4	7000	244·5	12500	245·2	13500	250·2	18500
MeO[7])	219·5	7500	217	6800	228·2	11500	227·4	12000	233·5	16000
MeS*)	254	9500	252	6200	260	14200	262	15500	264	19300

*) Data obtained by the present authors. Spectra in 95% ethanol.

Department of Chemistry, Annamalai University, Annamalainagar, India

V. Baliah and (Miss) M. Uma

Eingegangen am 5. August 1958

[1]) Kumler, W.D., and I.F. Halverstadt: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 624, 2182 (1941). — Rothstein, E.: J. Chem. Soc. [London] **1937**, 309; **1940**, 1550, 1553. — Shoemaker, V., and L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1769 (1939). — Fehnel, E.A., and M. Carmack: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 231 (1949). — Eastman, R.H., and R.M. Wagner: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4089 (1949). — Baliah, V., and R. Varadachari: J. Indian Chem. Soc. **31**, 666 (1954). — Baliah, V., Sp. Shanmuganathan, and R. Varadachari: J. physic. Chem. **61**, 1013 (1957). — [2]) Henbest, H.B.: Ann. Reports [London] **1957**, 137. — [3]) Bennett, G.M., G.L. Brooks, and S. Glasstone: J. Chem. Soc. [London] **1935**, 1821. — [4]) Davis, W.C., and H.W. Addis: J. Chem. Soc. [London] **1937**, 1622. — [5]) Forbes, W.F., and M.B. Sheratte: Canad. J. Chem. **33**, 1829 (1956). — [6]) Remington, W.R.: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1838 (1945). — [7]) Burawoy, A., and A.R. Thompson: J. Chem. Soc. [London] **1956**, 4314.

Struktur des geschmolzenen Zinns und festen amorphen Wismuts nach Elektronenbeugungs-Aufnahmen

Elektronenbeugungs-Aufnahmen von flüssigem Sn und festem amorphem Bi wurden nach der Methode der Fourier-Analyse der Intensitätskurve ausgewertet [vgl. Takagi[1]) sowie Richter und Steeb[2])]. Dabei wurde im Falle des Bi zur Angleichung der durch die Streustrahlung (Mehrfachstreuung, inkohärente Streuung usw.) modifizierten Atomformfaktorkurve an die experimentelle Intensitätskurve ein Zusatzglied von konstantem Betrage zur Atomformfaktorkurve hinzugefügt. Hierdurch werden Unterschiede im Beitrag der diffusen Streuung von Elektronen auf den beiden zur Auswertung benutzten Aufnahmen (amorph bzw. flüssig und kristallin) ausgeglichen. In Fig. 1 sind die Atomverteilungskurven von Sn und Bi wiedergegeben. In beiden Fällen treten drei zum Teil sehr scharfe Maxima auf, die den praktisch konstanten Abstand*) $a = r_1$ voneinander haben. Die berechneten Lagen $r_\nu = \nu r_1$ sind durch die Pfeile ↓ gekennzeichnet. Die übrigen Maxima sind Nebenoszillationen; ihre Lagen hängen von der Integrationslänge s_0 ab, wie die Fourier-Analyse der Streukurve mit verschiedenem s_0 zeigt. In Übereinstimmung mit Gamertsfelder[3]) [$r_1 = 3{,}38$ Å und $N_1 = 10{,}0$] erhält man im Mittel für das aufgeschmolzene Sn als kürzesten Atomabstand $r_1 = 3{,}38$ Å und als Atomzahl 10,9 sowie für das feste amorphe Bi in Übereinstimmung mit Hendus[4]) [$r_1 = 3{,}32$ Å und $N_1 = 7$ bis 8] die Werte $r_1 = 3{,}32$ Å und $N_1 \approx 7$.

Beim geschmolzenen Sn beschränkt sich der Einfluß des statistischen Kugelmodells auf das erste Maximum, da hier die weiteren bei $(r_2)_K = r_1\sqrt{2}$ mit $(N_2)_K = 6$ und $(r_3)_K = r_1\sqrt{3}$ mit $(N_3)_K = 24$ Atomen zu erwartenden Maxima fehlen. Die Maxima der Fig. 1 mit dem konstanten Abstand $a = r_1$ sind offenbar dem Vorhandensein von Schichtpaketen zuzuschreiben. In Erweiterung der von Richter, Breitling und Herre[5]) angegebenen Schichtpaketvorstellung ist anzunehmen, daß nicht nur die dichtest belegten Ebenen [$(111)_{kub}$- bzw. $(001)_{hex}$-Ebene = Gleitebene] in den Schichtpaketen aneinander abgleiten, sondern auch die Atome in den Gleitebenen selbst. Wegen dieses doppelten Gleitmechanismus sind die Abszissenwerte der Maxima in Fig. 1 (Sn-Kurve) mit dem konstanten Lagenabstand $a = r_1 = 3{,}38$ Å als Abstände $r_\nu = \nu r_1$ geradlinig aufeinanderfolgender Atome zu deuten. Kommt das statistische Kugelmodell über die I. Koordination hinaus mit ins Spiel, dann wird das zweite Maximum der Schichtpakete mit $r_2 = 2r_1$ nach kleineren r-Werten [$(r_2)_K = r_1\sqrt{3}$] verlagert. Die Existenz von Schichtpaketen wurde früher von Richter, Breitling und Herre[5]) aus der Intensitätskurve gefolgert, heute führt die Diskussion der Atomverteilungskurve von flüssigem Hg, Ga, Sn und von festem amorphem Bi zu derselben Vorstellung; allerdings bei noch stärkerer Betonung des Gleitvorganges.

Nach dem gleichen Verfahren wurden Elektronenbeugungs-Aufnahmen von aufgeschmolzenem In ausgewertet. In guter Übereinstimmung mit Gamertsfelder[3]) [$r_1 = 3{,}30$ Å und $N_1 = 8{,}5$] wurde erhalten: $r_1 = 3{,}32$ Å und $N_1 = 10{,}1$.

Das feste amorphe Bi wurde von Hilsch und Buckel[6]) bei 4° K in sehr dünner Schicht erhalten und mit Elektronenstrahlen aufgenommen**). Nach Fig. 1 mit ihren sehr scharfen Maxima sind in amorphem Bi neben ungeordneten Über-

gangsgebieten Schichtpakete mit dichtester Atompackung ($r_1 = 3{,}32$ Å; $N_1 \approx 7$) und der $(111)_{kub}$- bzw. $(001)_{hex}$-Ebene als Schichtebene vorhanden. In den Schichtpaketen sind die Schichtebenen parallel zueinander verschoben, ebenso die Atome in ihnen. Dadurch ergeben sich die Maxima-Lagen in Fig. 1 mit dem konstanten Abstand $a = r_1 = 3{,}32$ Å als Abstände $r_\nu = \nu r_1$ geradlinig aufeinanderfolgender Atome. Die geringe Ausdehnung der Schichtpakete und die Existenz von Übergangsgebieten mit ihrer weitgehend ungeordneten Atomverteilung setzen die Atomzahl N_1 stark herab. Im Gegensatz zum festen amorphen Si, Ge, As, Sb, Se u.a. ist im amorphen Bi der Grundbaustein des Bi-Gitters (gleichschenkliges Tetraeder mit $r_1 = 3{,}10$ Å; $N_1 = 3$ und $r_2 = 4{,}53$ Å; $N_2 = 6$) nicht erhalten geblieben, vielmehr liegt hier erstmals ein praktisch

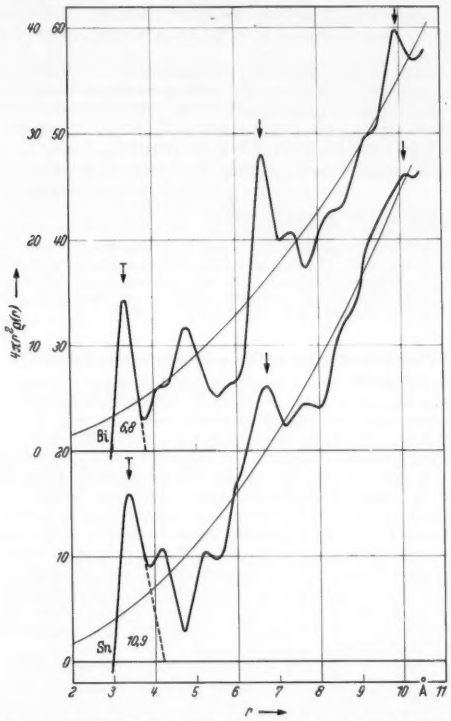


Fig. 1. Atomverteilung in geschmolzenem Sn u. festem amorphem Bi. ↧ = Berechnung zugrunde gelegter Atomabstand; ↓ = berechnete Maxima-Lagen bzw. Atomabstände

eingefrorener Flüssigkeitszustand mit denselben Abstands- und Atomzahlenwerten wie im aufgeschmolzenen Bi vor, für das HENDUS[4]) nach Röntgen-Untersuchungen $r_1 = 3{,}32$ Å und $N_1 = 7$ bis 8 angibt. So führt die Fourier-Analyse von Elektronenbeugungs-Aufnahmen zu weiteren Aussagen über den Schichtaufbau, insbesondere über die Struktur dünner Schichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für vielseitige Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

H. RICHTER und S. STEEB

Eingegangen am 22. Juli 1958

*) Nach unveröffentlichten Versuchen mit Röntgenstrahlen von RICHTER u. HANDTMANN zeigt auch die Atomverteilungskurve des flüssigen Hg drei Maxima mit konstantem Lagenabstand [vgl. auch RICHTER, BREITLING u. HERRE[5]), S. 920, Abb. 14b].

**) Herrn Professor Dr. HILSCH und Herrn Dozent Dr. BUCKEL danken wir herzlich für die freundliche Überlassung der Bi-Aufnahmen.

[1]) TAKAGI, M.: J. Phys. Soc. Japan **11**, 396 (1956). — [2]) RICHTER, H., u. S. STEEB: Naturwiss. **45**, 461 (1958). — [3]) GAMERTSFELDER, C.: J. Chem. Physics **9**, 450 (1941). — [4]) HENDUS, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 505 (1947). — [5]) RICHTER, H., G. BREITLING u. F. HERRE: Z. Naturforsch. **12a**, 896 (1957). — [6]) BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

Ultramicroscopic Examination of Interfacial Layers

The surface layer of a highly diluted colloidal solution of mastic in water contained in a glass cell, was examined in the field of view of the ultramicroscope, by sharply focussing the beam of light nearly transversely on the surface of the liquid. The particles in the topmost surface layer showed practically no Brownian motion, whereas the particles below them in the lower layers adjoining the surface layer exhibited the usual lively Brownian movement. In the course of about fifteen minutes' time the colloidal particles in the surface layer begin to coagulate forming aggregates, while the particles in the lower layer show no signs of aggregation. It thus appears that surfaces favour the aggregation of particles, and that surface coagulation is a more rapid process than that occurring in the bulk of colloids.

On adding a small drop of benzene to the surface of the colloidal solution referred to above, benzene spreads immediately on the surface of water containing the colloidal particles, and during this process the benzene layer was found to sweep along with it the adjoining layers of water, producing thereby rapid streaming motion of the colloidal particles in the top layers of the water in one direction and then in another. During the evaporation of benzene the surface layers of water are set in violent motion, as revealed by the motion of the particles; and after benzene has evaporated the colloidal particles in the surface layer show no Brownian motion.

On examining a close-packed monolayer of oleic acid, spread on the clean surface of water containing only a few colloidal particles of mastic, the particles in the surface were found to be stationary and did not exhibit Brownian motion, indicating that the molecules in the film do not have translatory motion, which we associate with molecules in the bulk of a liquid.

Examination of colloidal particles at the interface between the inner surface of a glass cell and a dilute sol of mastic or arsenic sulphide revealed that the particles of the sol are rapidly adsorbed and stick to the glass surface, forming a closely packed layer of motionless particles, and a few particles which approach this layer are pulled towards the interface, indicating that the attractive forces between the surface and the colloidal particles operate over distances beyond the size of colloidal particles i.e. to about 10^{-5} cms.

The method described above is thus of great usefulness in investigating the state of molecular motion in interfaces.

Poona 4 (Indien) K. KRISHNAMURTI

Eingegangen am 23. August 1958

Veränderung von Feldspatoberflächen durch Mikroorganismen

Feldspatstücke mit glatten, geschliffenen und gesäuberten Oberflächen wurden für 4 Wochen bei Zimmertemperatur in eine mit verschiedenen Bakterien angereicherte Kultur-

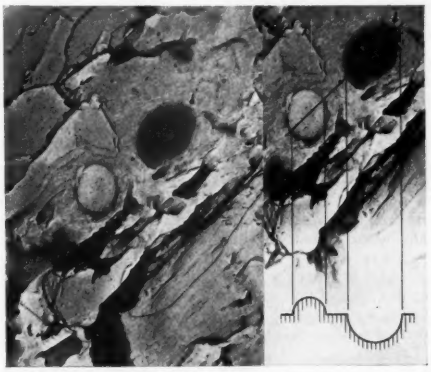


Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer geschliffenen Feldspatoberfläche mit Bakterien und deren Zersetzungswirkung. Vakuum-Prägeabdruck, mit Pd schräg bedampft, Vergr. 6500:1

flüssigkeit [s. [1])] gebracht. Nach dieser Zeit wurden die Feldspatstücke sorgfältig mit Wasser und fettlösenden Flüssigkeiten gesäubert und mit Hilfe von Abdruckverfahren elektronenmikroskopisch untersucht.

In Analogie zu unseren Befunden auf Deckglasoberflächen [siehe [1])] fanden sich auf den Feldspatoberflächen nach spezifischer Anfärbung bei lichtmikroskopischer Untersuchung verschiedenartige Bakterienformen. Im elektronenmikroskopischen Stereobild waren darüber hinaus deutliche Vertiefungen zu erkennen (Fig. 1), die weder die Ausgangsproben noch in sterilen Lösungen gelagerte Parallelproben hatten und die wir deshalb der lösenden Einwirkung von Bakterien auf Feldspat zuschreiben. Die beigegebene Profilkurve ist nach dem Eindruck gezeichnet, die ein Stereobetrachtungsgerät vermittelt.

Anderen Untersuchungen, die Aufschluß darüber bringen sollen, inwieweit auch Tone und andere Minerale einem Angriff von Mikroorganismen unterliegen, soll eine Differenzierung der Bakterien vorbehalten bleiben.

Unser Dank gebührt wiederum der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Herren Prof. Dr. med. C. SONNENSCHEIN und Prof. Dr. A. DIETZEL.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg
FRIDA OBERLIES

Institut für Hygiene und Mikrobiologie der Universität, Würzburg
GÜNTHER POHLMANN

Eingegangen am 14. Juli 1958

[1]) OBERLIES, F., u. G. POHLMANN: Naturwiss. **45**, 487 (1958).

Preliminary Investigations on the Preparation of Transparent Gels of Thorium Succinate

It is well known that thorium succinate is obtained as a white gelatinous precipitate by the interaction of succinic acid with hot, neutral, thorium solutions[1]). In previous publications from these laboratories the preparation of several succinate gels have been described[2]),[3]),[4]). We have now succeeded in preparing transparent thorium succinate gels and in this communication our preliminary observations on the conditions of their formation are recorded.

The gels have been prepared by the metathesis of sodium succinate and thorium chloride solutions of suitable concentrations in presence of glucose solutions. Sodium succinate and thorium chloride solutions interact to form white flocculent precipitate of thorium succinate. It is observed that when the amount of sodium succinate added to thorium chloride is less than the equivalent amount the insoluble thorium succinate is held in the solution in a finely dispersed colloidal state. The colloidal solution is unstable and during the course of a

Table 1. *Relation between the amount of succinate present and the gelling time*

Sodium succinate	5·4	5·5	5·6	5·7	5·8	5·9	6·0 ml
Gelling time . .	220 a)	195 a)	180 b)	165 b)	155 b)	150 b)	145 c) min

a) transparent, slightly loose; b) transparent, stiff; c) transparent, slight precipitation.

short time precipitation occurs. It has however been observed that in presence of small quantities of a glucose solution of suitable concentration the colloidal thorium succinate solution is suitably stabilized. The stabilized sol when left undisturbed gradually gains viscosity and in the course of time sets to a firm, transparent gel. An M/2·39 thorium chloride solution, a 0·12 M sodium succinate solution and suitable amounts of a 15% pure and fresh glucose solution were employed for the preparation of the gels. To 2·0 ml of the thorium chloride solution were added 1·4 ml of 15% glucose solutions and different amounts of the sodium succinate solutions. The total volume was kept 9·5 ml in each case. The mixtures were shaken for 30 seconds and then were allowed to stand in a circulation bath at $35 \pm 0{\cdot}1°$ C. The influence of the varying amounts of sodium succinate on the gelling time may be seen from Table 1.

It is seen from the obove table that the best gels are obtained with intermediate concentrations of the sodium succinate used. Low concentrations give loose gels whilst with high concentrations there is likelihood of the precipitation of the insoluble thorium succinate.

It is further observed that the thorium succinate sol sets to a firm transparent gel only within a narrow range of the stabilizing glucose solution. Low concentrations fail to prevent the rapid precipitation of the dispersed phase and higher

Table 2. *Relation between the amount of glucose present and the gelling time*

Glucose	1·8	1·6	1·4	1·0	0·5 ml
Gelling time	191 a)	186 a)	180 a)	— b)	— c) min

a) transparent gel; b) loose gel, partial precipitation; c) precipitation within 10 min.

concentrations stabilize the sol to an extent that appreciable growth of the colloid particles is considerably hindered and the freely moving kinetic units do not join together to form a continuous framework throughout the solution. In Table 2 are recorded our results on the influence of the varying amounts of 15% glucose solutions on the gelling time of mixtures containig fixed amounts i.e. 2·0 ml of M/2·39 thorium chloride and 5·6 ml of 0·12 M sodium succinate solutions. The observations are made at $35 \pm 0{\cdot}1°$ C, the total volume being 9·5 ml in each case.

It is interesting to note that the measurement of the hydrogen ion concentration of the gel forming mixtures shows that the transparent gels are obtained between the p_H range 2·6 and 4·5 indicating that the gels are distinctly acidic in nature.

Further work on these gels is in progress.

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad
Y. D. UPADHAYA and S. P. MUSHRAN

Eingegangen am 4. August 1958

[1]) SURYANARAYANA, T. V. S., and S. V. RAGHAVA RAO: J. Indian. Chem. Soc. **28**, 511 (1951). — [2]) PRAKASH, S., and S. P. MUSHRAN: Nature [London] **163**, 878 (1949). — [3]) MUSHRAN, S. P.: Current Sci. [India] **18**, 248 (1949). — [4]) BOSE, S. K., and S. P. MUSHRAN: Current Sci. [India] **26**, 47 (1957).

Zur Theorie der direkten und der umgekehrten Blockseigerung

Bei der gerichteten Erstarrung der homogenen Schmelze eines Mischkristalls entsteht entlang der Bewegungsrichtung der Erstarrungsfront eine Konzentrationsverteilung, die bei der direkten Blockseigerung monoton nach Maßgabe des Zustandsdiagramms verläuft. Umgekehrte Blockseigerung besteht in einer Anreicherung derjenigen Mischkristalle, die nach dem Zustandsdiagramm zuletzt erstarren sollten, im räumlichen Bereich der beginnenden Erstarrung. Zur Deutung dieser Erscheinung wurden bisher spezielle Annahmen gemacht [Saugwirkung der durch Erstarrungskontraktion entstehenden Kapillaren, Transport der primär erstarrenden Dendriten durch Kristallisationskraft[1])]. Man kann zeigen, daß die umgekehrte Blockseigerung ohne solche Annahmen verständlich ist und daß beiden Formen der Blockseigerung derselbe Mechanismus zugrunde liegt.

Ein Tiegel sei mit der homogenen Schmelze eines Mischkristalls gefüllt. Die Wärme werde ausschließlich nach unten in Richtung der Tiegelachse abgeführt, so daß die Schmelze von unten nach oben erstarrt. Im Falle des eindimensionalen Problems hängt die Temperatur von der Höhenkoordinate z $(o \leqq z \leqq h)$ und der Zeit t ab: $T = T(z, t)$. Die Höhe der Erstarrungsfront zur Zeit t sei $z = y(t)$. Dann ist die Temperatur in der Erstarrungsfront $T = T(y(t), t) = f(y)$, da t umgekehrt eine Funktion von y ist. Stellt sich in der Erstarrungsfront immer das Gleichgewicht ein, so besitzt die feste Phase dort diejenige Konzentration, die nach der Soliduskurve zur Temperatur $T = f(y)$ gehört. Bei vernachlässigbarer Diffusionsgeschwindigkeit im Festkörper bleibt diese Konzentration an der ursprünglichen Stelle y erhalten, auch wenn die Erstarrungsfront weiter fortgeschritten ist. Die Funktion $T(z, t)$ gewinnt man durch Integration der Wärmeleitungsgleichung. Die einfachste unserem Problem entsprechende Lösung fällt exponentiell mit t und steigt sinusförmig mit z. Die Funktion $y(t)$ erhält man aus der Bewegungsgleichung der Erstarrungsfront, einer Differentialgleichung, die sich aus der Bedingung ergibt, daß die der Erstarrungsfront in der Zeiteinheit von der flüssigen Seite zugeleitete Wärmemenge und die pro Zeiteinheit frei werdende Erstarrungswärme nach der festen Seite hin abgeleitet werden müssen[2]).

Die Rechnung liefert für die Konzentration x im erstarrten Regulus den Ausdruck:

$$x = kT_r - k\beta_1 \sin[\nu(y+\alpha_1)] + \frac{kL}{C_g} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \times$$

$$\times \sin[\nu(y+\alpha_1)] \cdot \log \frac{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\nu(y+\bar{\alpha})}{2}\right)}{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\nu\bar{\alpha}}{2}\right)}$$

k negative Neigung der (linear angenommenen) Soliduskurve (Gew.-%/Grad); T_r Schmelztemperatur des Grundmetalls; L Schmelzwärme (temperatur- und konzentrationsunabhängig angenommen); C_g spezifische Wärme der festen Phase (temperatur- und konzentrationsunabhängig angenommen); λ_1, λ_2 Wärmeleitfähigkeiten für Festkörper und Schmelze (temperatur- und konzentrationsunabhängig angenommen); α_1, $\bar{\alpha}$, β_1, ν Integrationskonstanten.

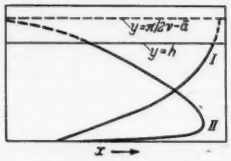


Fig. 1. Konzentrationsverteilung bei direkter (I) und bei umgekehrter (II) Blockseigerung (schematisch). *Abszisse:* Konzentration x. *Ordinate:* Höhe y

Im Falle $k, \beta_1 > 0$; $\nu, \alpha_1, \bar{\alpha} < 0$ überwiegt der zweite Term den dritten, wenn $y \ll \bar{\alpha}$. Für kleine y gilt diese Beziehung stets. Mit wachsendem y gewinnt der dritte Term zunehmend Bedeutung, so daß eine Kurve vom Typ II (Fig. 1) entsteht (umgekehrte Blockseigerung). Solche Kurven wurden experimentell gefunden[3]. Gilt $y \ll \bar{\alpha}$ im ganzen Intervall $o \leqq y \leqq h$, so ergibt sich eine Kurve vom Typ I (direkte Blockseigerung). Dies entspricht nach der Theorie dem Spezialfall kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit.

Intensive Abkühlung, große Neigung k der Soliduskurve und starke Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen sind nach der Theorie notwendige Bedingungen für die Ausbildung der umgekehrten Blockseigerung.

Herrn Professor Dr. A. Knappwost danke ich herzlich für Anregung und Förderung dieser Arbeit durch wertvolle Diskussionen.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Tübingen
Gerhard Rust

Eingegangen am 28. Juli 1958

[1] Vgl. Masing, G.: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde. Berlin 1950. — [2] Frank, P., u. R. v. Mises: Die Differential- und Integralgleichungen der Physik, Bd. II. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1927. — [3] Kästner, H.: Z. Metallkunde **41**, 193, 247 (1950).

Calcium-Phyllosilikate

Zu den Calciumsilikaten, die bekanntlich in der Zementtechnik eine vorherrschende Rolle spielen, gehören auch solche mit hexagonaler oder pseudohexagonaler Symmetrie und ausgezeichneter blättriger Spaltbarkeit. Von den in der Natur vorkommenden hierher gehörenden Verbindungen sind in neuerer Zeit die Mineralien *Gyrolith*[1], *Truscottit*[2] und *Zeophyllit*[3] untersucht worden, während *Reyerit, Centrallassit* und *Radiophyllit* unbeachtet blieben, und gerade diese eignen sich zum Teil besser als die ersteren zu einem kristallchemischen Verständnis dieser Gruppe von Silikaten.

Reyerit, von Giesecke (1811) auf Grönland entdeckt, von Cornu und Himmelbauer (1907) beschrieben und von Böggild (1908) der Symmetrieklasse C_{3i} mit $c/a = 1{,}936$ zugeordnet, besitzt auf Grund von Laue-, Schwenk- und Precessionaufnahmen die Symmetrie der Raumgruppe $C_{3i}^1 - C\bar{3}$ mit $a_0 = 9{,}73$, $c_0 = 18{,}72$ (metr.) Å, $c_0/a_0 = 1{,}924$. Die etwas idealisierte Formel ist $Ca_{9/2}[(OH)_3|Si\,O_{15}]$ mit $Z = 4$.

Das von P. Hövig (1914) von Benkulen auf Sumatra beschriebene und von J. A. Grutterink (1925) als „*Truscottit*" bezeichnete Mineral besitzt nach Mackay und Taylor[1b]) $a_0 = 9{,}72$, $c_0 = 18{,}71$ Å; Klasse und Raumgruppe sind unbekannt geblieben, die Formel erscheint nicht befriedigend. Die chemischen, optischen und Röntgen-Daten von Reyerit und Truscottit, auch die Pulverdiagramme, führen zu dem Schluß, daß Identität vorliegt; Reyerit besitzt Priorität.

Gyrolith hat nach Mackay und Taylor[1a]) $a_0 = 9{,}72$, $c_0 = 6 \times 22{,}13$ Å und hexagonale Symmetrie. Wir fanden $a_0 = 9{,}80$, $c_0 = 22{,}08$ Å, trigonale und nicht hexagonale Symmetrie und die idealisierte Formel $Ca_{9/2}[(OH)_3|Si_6O_{15}] \cdot 3\,H_2O$. Die von F. Bannister vermutete Identität mit „*Centrallassit*" konnten wir experimentell bestätigen. Offenbar gibt es von Gyrolith zwei Strukturvarianten, einen Gyrolith-1-Trig. und einen Gyrolith-6-H, und wahrscheinlich stellen beide nichts anderes als einen H_2O-expandierten „Reyerit" mit unterschiedlicher Ordnung der Schichtenfolge dar.

Zeophyllit, von A. Pelikan (1902) als trigonales Ca-Silikat beschrieben, ist nach Dent[2]) sowie Chalmers, Dent und Taylor[2]) triklin-pseudohexagonal mit $a_0 = 9{,}34$, $b_0 = 9{,}34$, $c_0 = 13{,}2$ Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 110°$, $\gamma = 120°$. Für „*Radiophyllit*", nach A. und R. Brauns (1924) ein optisch einachsiges radialblättriges Ca-Silikat, konnten wir chemisch, optisch und röntgenographisch Identität mit Zeophyllit feststellen. Die idealisierte Formel ist

$$\left.\begin{matrix} Ca_{<9/2}[(OH, H_2O)_3|\,Si_6O_{15}] \\ Ca_{2,25}(F, OH)_{4,5} \end{matrix}\right\};$$

offenbar liegt gittermäßig ein durch eine F-Zwischenschicht expandierter „Reyerit" vor, welcher zwischen zwei glimmerartige Si_6O_{15}-Schichten eine F_9-Schicht eingeschaltet enthält. Zeophyllit besitzt Priorität.

Reyerit („Truscottit"), *Gyrolith* („Centrallassit") und *Zeophyllit* („Radiophyllit") können als eine Gruppe „Calcium-Phyllosilikate" zusammengefaßt werden.

Institut für Mineralogie der Technischen Universität, Berlin
H. Strunz und H. Micheelsen (Kopenhagen)

Eingegangen am 11. August 1958

[1] Mackay, A. L., u. H. F. W. Taylor: Min. Mag. a) **30**, 80 (1953); b) Amer. Mineralogist **39**, 841 (1954). — [2] Dent, L. S.: Acta crystallogr. **10**, 760 (1957). — Chalmers, R. A., L. S. Dent u. H. F. W. Taylor: Min. Mag. **31**, 726 (1958).

Phosphoroxy-trihydrazid

Phosphoroxy-trihydrazid (I) $OP(N_2H_3)_3$ wird in weitläufiger Analogie zu Phosphoroxy-triamid[1]) $OP(NH_2)_3$ erhalten durch Eintropfen einer ätherischen Lösung von $OPCl_3$ in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte und stark gerührte Suspension von wasserfreiem Hydrazin in Äther. Die hierbei entstehende Mischung von I mit Hydraziniumchlorid läßt sich mittels der bei der Darstellung von Phosphoroxy-triamid bewährten Verfahren nicht zerlegen. Die Existenz von I in dieser Mischung wurde zuerst mittels Papierelektrophorese dadurch nachgewiesen, daß eine Phosphorverbindung an der Auftragstelle liegen bleibt, was für eine nicht ionisierende Verbindung wie I zu fordern ist. In der Mischung wurde das Verhältnis P:N = 1:11,52 statt 1:12 gefunden. Behandelt man die wäßrige Lösung der Mischung mit einem Anionenaustauscher in OH-Form (Dowex 2), so läßt sich I nach dem Eindampfen des Durchlaufes, der Hydrazinhydrat und I enthält, und nach Zusatz von Äthanol in Form farbloser Kristalle abscheiden. Diese haben das Verhältnis P:N = 1:5,73 statt 1:6. — Wir sind damit beschäftigt, die Darstellung von I zu vervollkommnen und sein chemisches Verhalten eingehend zu untersuchen. Außerdem arbeiten wir an der Darstellung des Thioanalogons von I, der Hydrazidoverbindungen anderer Phosphorsäuren und mit den Estern der Hydrazidophosphorsäuren bzw. deren Salzen. Über die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen werden wir ausführlicher an anderer Stelle berichten.

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität
Robert Klement und Karl Otto Knollmüller

Eingegangen am 9. Oktober 1958

[1] Klement, R., u. O. Koch: Chem. Ber. **87**, 333 (1954).

Metal Complexes of Nitroso-Chromotropic Acids

Chromotropic acid is reported to form two nitroso compounds: mono and di-nitroso chromotropic acids[1]). The dinitroso compound has been used by Steigmann[2]) for the detection of copper, cobalt, nickel and palladium by spot reactions. The mono-nitroso compound has been employed by various workers for the detection and determination of copper, cobalt and nickel[3–5]).

With a view to investigate thoroughly the co-ordination properties of these two nitroso-compounds, they have been prepared by modified methods and their reactions with metal ions studied. Dinitroso-chromotropic acid reacts with copper, cobalt, nickel and palladium in alkaline medium giving coloured products. Thorium forms a soluble pinkish-violet complex in acid medium. This metal has been determined volumetrically by oxalic acid[6a]) and versene[6b]), in presence of this reagent as indicator. A spectrophotometric method using this reagent for the determination of thorium has also been developed[6c]). The mononitroso chromotropic acid has been found to form soluble coloured complexes with many metals in acidic and alkaline solutions. In acid medium a rose-red colouring is obtained with copper, brown colour with iron (III), pink with thorium, cerium and lanthanum, reddish-brown

with zirconium and pale pink with magnesium. In alkaline medium, cobalt produces violet colouring, nickel: bluish violet, copper: permanganate colour, cadmium: pink, palladium: violet, uranium (VI): pink and manganese: pink colouring. Insoluble precipitates are also obtained with lead, cobalt and zirconium, under selected conditions.

The nature of the complexes are being studied by various physical methods, like p_H titration, potentiometric, conductometric, thermometric, refractometric and spectrophotometric methods. Analytical possibilities of these compounds for the determination of the above metals are also being investigated. The details of the work will be published elsewhere.

The authors like to express their sincerest gratitude to Dr. N. Ray, Principal of this College, and Dr. S. K. Sinha, for their keen interest in the work.

Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Sachindra Kumar Datta and Prafullanath Ghose

Eingegangen am 25. August 1958

[1]) Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Vol. III. New York: D. van Nostrand Co. 1947. — [2]) Steigmann, A.: J. Soc. Chem. Ind. [London] **62**, 42 (1943). — [3]) Sheets, O., and M. Gieger: Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 109 (1935). — [4]) Conn, L. W., and V. Karpenko: Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **7**, 15 (1935). — [5]) Brenner, C.: Helv. chim. Acta **3**, 90 (1920). — [6]) Datta, S. K.: Anal. chim. Acta a) **15**, 415 (1956); b) **16**, 115 (1957); c) **15**, 421 (1956).

Synthese von 6,5-, 6,6- und 6,7-Bicyclen mit N und O als Heteroatomen

Als Ausgangsmaterial diente 2-Piperidylcarbinol[1]) I. Dieses wurde umgesetzt:

1. über die Na-Verbindung mit Chlorkohlensäureester zum 2-Oxa-3-oxoindolizidin II, (Tetrahydrooxazol(1,2-c)piperidin-3-on), einem farblosen hygroskopischen Öl. $Kp._{0,08}$ = 96°. $C_7H_{11}NO_2$ (141,17). Ber.: C 59,59; H 7,85; N 9,93; O 22,67. Gef.: C 60,01; H 8,44; N 9,37; O 23,45.

2. mit Formaldehyd zum 2-Oxaindolizidin III (Tetrahydrooxazol(1,2-c)piperidin). Farblose Flüssigkeit. $Kp._{11}$ = 59 bis 62°. Jodmethylat Schmp. 244 bis 247° u. Z. (aus Aceton). $C_8H_{16}NOJ$ (269,14). Ber.: C 35,70; H 5,99; O 5,94; N 5,20; J 47,16. Gef.: C 36,13; H 6,13; O 5,93; N 5,02; J 47,75.

3. mit Chloressigsäureäthylester zu 2-Oxa-3-oxochinolizidin IV (Oktahydropyrid(2,1-c)oxazon-3). Farblose Flüssigkeit. $Kp._{0,25}$ = 110 bis 111°. Pikrat Schmp. 208 bis 211° (aus Äthanol). $C_{14}H_{16}O_9N_4$ (384,4). Ber.: C 43,74; H 4,20; O 37,46; N 14,58. Gef.: C 43,47; H 4,42; O 38,00; N 14,09.

4. über die Na-Verbindung mit 1,3-Dibrompropan zum 1-Azabicyclo(0,4,5)5-oxahendecan V. Farbloses Öl. $Kp._{12}$ = 105 bis 106°. Jodmethylat, Schmp. 111 bis 112° (aus Aceton-Äther). $C_{10}H_{20}NOJ$ (297,118). Ber.: C 40,41; H 6,78; N 4,71; O 5,38; J 42,71. Gef.: C 40,63; H 6,85; N 4,86; O 5,66; J 42,34.

5. mit Äthylenbromhydrin zum N-ω-Oxyäthylen-2-piperidylcarbinol VI, einer farblosen Flüssigkeit. $Kp._{0,2}$ = 124 bis 128°. Pikrat Schmp. 117 bis 118° (aus Benzol). $C_{14}H_{20}N_4O_9$ (388,33). Ber.: C 43,30; H 5,19; N 14,43; O 37,08. Gef.: C 44,08; H 5,32; N 14,37; O 36,28.

Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 165 bis 175°, 200—300 Torr ging VI unter Wasserabspaltung in 2-Oxachinolizidin[2]) VII über. Farblose Flüssigkeit. $Kp._{15}$ = 78 bis 80°. Pikrat Schmp. 209,5 bis 210,5° u. Z. (aus Wasser) (Lit. 209,5 bis 210,5°). — Hydrochlorid Schmp. 231 bis 233° (aus Äthanol-Äther). — Goldsalz Schmp. 168 bis 170° (aus Wasser). — Jodmethylat Schmp. 267 bis 269° u. Z. (aus Aceton).

VII ließ sich auch aus 2-Picolylchlorid-HCl XIII und Mononatriumglykol darstellen. Dabei entstand (2-Picolyl)-ω-oxyäthyläther VIII als farbloses Öl. $Kp._{0,2}$ = 104 bis 105°. Jodmethylat Schmp. 125 bis 127° (aus Äthanol-Äther). $C_9H_{14}NO_2J$ (295,13). Ber.: C 36,62; H 4,78; N 4,75; O 10,84. Gef.: C 36,48; H 4,83; N 4,74; O 11,52.

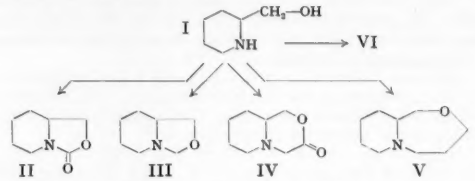
Die katalytische Reduktion von VIII ergab (2-Pipecolyl)-ω-oxyäthyläther IX als farbloses Öl. $Kp._{0,2}$ = 96 bis 97°. Hydrochlorid Schmp. 158 bis 159° (aus Äthanol-Äther). $C_8H_{18}NO_2Cl$ (195,69). Ber.: C 49,10; H 9,27; N 7,16. Gef.: C 49,40; H 9,61; N 7,32.

Nach Bromierung der OH-Gruppe konnte mit Na-alkoholat der Ring zu VII geschlossen werden. VIII konnte auch direkt bei 120 atm. und 200 bis 215° mit Raney Ni reduziert und zu VII cyclisiert werden. Als Nebenprodukt wurde IX erhalten. Die Rf-Werte des auf den genannten Wegen hergestellten VII waren gleich. (Papier Schleicher u. Schüll 2043b mit 1,5%iger Zinkacetatlösung vorbehandelt, sek. Butanol: Wasser (6,5:1,5), entwickelt mit Dragendorffs Reagenz).

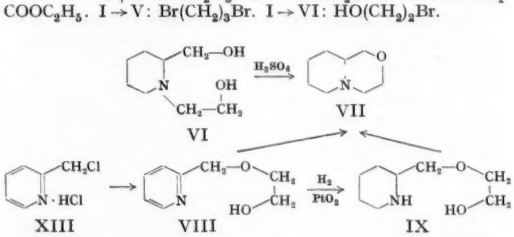
Der Schmp. der Jodmethylate lag zwischen 264 bis 269°, und die Mischschmp. zeigten keine Depressionen. Die IR-Spektren der Jodmethylate von VII waren identisch.

Zur Synthese des 3-Oxachinolizidins XI wurde β-(2-Pyridyl)äthanol[3]) nach katalytischer Reduktion zu β-(2-Piperidyl)äthanol X mit Formaldehyd umgesetzt. XI bildete eine farblose Flüssigkeit. $Kp._{15}$ = 114 bis 115°. Jodmethylat Schmp. 237 bis 238° u. Z. (aus Aceton). $C_9H_{18}NOJ$ (283,16). Ber.: C 38,17; H 6,41; N 4,95; O 5,65; J 44,91. Gef.: C 38,60; H 6,45; N 5,02; O 5,68; J 44,47.

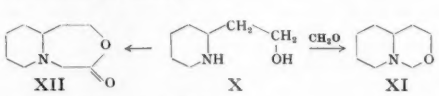
Wurde X mit Chloressigsäureäthylester umgesetzt, dann entstand 1-Azabicyclo (0,4,5)3-oxo-4-oxahendecan (XII). Farblose Flüssigkeit. $Kp._{0,1}$ = 113 bis 115°. Jodmethylat Schmp. 203 bis 204° u. Z. (aus Aceton). $C_{10}H_{18}NO_2J$ (311,17). Ber.: C 38,60; H 5,83; N 4,50; O 10,28; J 40,79. Gef.: C 39,14; H 6,39; N 4,09; O 9,78; J 39,62.



I→II: Na/Cl·$COOC_2H_5$. I→III: CH_2O. I→IV: Cl·CH_2·$COOC_2H_5$. I→V: $Br(CH_2)_3Br$. I→VI: $HO(CH_2)_2Br$.



XIII→VIII: $NaOCH_2 \cdot CH_2OH$. VIII→VII: H_2/Ranay-Ni. IX→VII: $NaOC_2H_5/OSBr_2$.



X→XII: $ClCH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

Melanie Rink und Hubert Wolfgang Eich

Eingegangen am 6. August 1958

[1]) Renshaw, R. R., M. Ziff, B. Brodie u. N. Kornblum: J. Amer. Chem. Soc. **61**, 639 (1939). — Adkins, H., u. A. A. Pavlic: J. Amer. Chem. **69**, 3040 (1947). — [3]) Rink, M., u. H. W. Eich: Naturwiss. **44**, 584 (1957). — [3]) Winterfeld, K., u. C. Heinen: Liebigs Ann. Chem. **573**, 85 (1951).

Synthese von N, N'-Dipiperidyl und N-Piperidyl-N'-pyrrolidin

Die Synthese von N,N'-Dipiperidyl I gelang auf zwei Wegen:

1. Beim Umsatz von 1,5-Dibrompentan mit Hydrazinhydrat wurde I als farbloses, dickflüssiges Öl gewonnen. $Kp._{11}$ = 102 bis 103°. Rohausbeute 24%, Reinausbeute 18%. n_D^{23} = 1,4824.

Jodmethylat Schmp. 204° (aus Aceton). $C_{11}H_{23}N_2J$ (310,23). Ber.: C 42,58; H 7,47; N 9,03. Gef.: C 42,93; H 7,43; N 8,89.

Pikrat Schmp. 153 bis 154° (aus Wasser). $C_{16}H_{23}O_7N_5$ (397,4). Ber.: C 48,35; H 5,83; N 17,62; O 28,18. Gef.: C 48,59; H 5,68; N 17,61; O 28,06.

2. Nitrosopiperidin II[1]) wurde mit naszierendem Wasserstoff zu Piperylhydrazin III[1]) reduziert. Dieses lieferte mit

1,5-Dibrompentan I, $Kp._{13} = 104$ bis 105°. Rohausbeute 42%, Reinausbeute 30%. $n_D^{23} = 1{,}4838$.

Jodmethylat Schmp. 204° (aus Aceton). $C_{11}H_{22}N_2J$ (310,23). Ber.: C 42,58; H 7,47; N 9,03; J 40,91. Gef.: C 43,04; H 7,33; N 8,96; J 40,62.

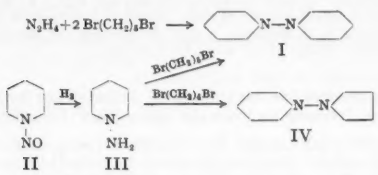
Pikrat Schmp. 153 bis 154° (aus Wasser).

Mischschmp. der Jodmethylate von I (Weg 1 und 2) 204°, der Pikrate 153 bis 154°.

Die IR Spektren der Jodmethylate von I waren identisch. Bei der papierchromatographischen Untersuchung wies I (Weg 1 und 2) den gleichen Rf Wert auf.

Wurde III mit 1,4-Dibrombutan umgesetzt, so bildete sich N-Piperidyl-N'-pyrrolidin IV als dickflüssiges Öl. $Kp._9 =$ 87 bis 88°. Rohausbeute 33%, Reinausbeute 20%. Jodmethylat Schmp. 161° (aus Aceton). $C_{10}H_{21}N_2J$ (296,2). Ber.: C 40,55; H 7,14; N 9,45; J 42,84. Gef.: C 41,25; H 7,08; N 9,27; J 42,17.

Pikrat Schmp. 132 bis 133° (aus Wasser). $C_{18}H_{21}O_7N_5$ (383,37). Ber.: C 46,99; H 5,52; N 18,27; O 29,21. Gef.: C 46,71; H 5,61; N 18,05; O 29,03.



Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

MELANIE RINK und ROSEMARIE LUX

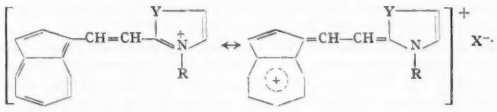
Eingegangen am 6. August 1958

[1]) KNORR, L.: Liebigs Ann. Chem. **221**, 299 (1883).

Darstellung von Azulenstyryl-Farbstoffen

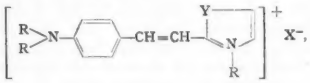
Durch Vilsmeier-Reaktion gelingt es leicht, eine Aldehyd- oder Ketogruppe in die 1- bzw. 3-Stellung des Azulens einzuführen, wie erstmalig W. TREIBS[1]) und kurz darauf K. HAFNER[2]) feststellten. Vor kurzem veröffentlichte C. JUTZ[3]) eine vinyloge Vilsmeier-Reaktion beim Azulen. Dabei erhielt er Azulenpolyenale in guten Ausbeuten.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äquimolare Mengen Azulen und 2-Formylmethylen-Verbindungen von N-haltigen Heterocyclen in einem geeigneten Lösungsmittel entstehen in guten Ausbeuten tieffarbige Farbsalze, welche als in Wasser schwer lösliche Salze, z. B. als Perchlorate, erhalten werden können. Die Konstitution der Farbstoffe kann durch folgende Grenzstrukturen dargestellt werden:



wobei R einen Alkylrest, z. B. $-CH_3$ oder $-C_2H_5$, X einen Säurerest, z. B. ClO_4^- und Y = S, = Se, $-CH=CH-$ oder $=C(CH_3)_2$ bedeuten.

Vergleicht man diese Farbstoffe mit bekannten Farbstoffen der Styrylreihe[4]), z. B.



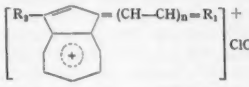
wobei R, X und Y dasselbe wie oben bedeuten, so fällt eine gewisse Ähnlichkeit der Farbstoffe auf. Das p-Di-N-alkylanilin ist in den Azulenstyryl-Farbstoffen durch Azulen ersetzt. Es ist durchaus zu erwarten, daß auch mit 4-Formylmethylen-Verbindungen N-haltiger Heterocyclen die Reaktion in gleicher Weise verläuft.

Statt des unsubstituierten Azulens können auch substituierte Azulene zur Reaktion gelangen, sofern mindestens eine 1-(bzw. 3-)Stellung unsubstituiert ist. Nitroazulene gehen die Reaktion nicht ein.

Farbstoffe mit längerer Polymethinkette können aus den von C. JUTZ[3]) beschriebenen Azulenpolyenalen und quarternierten 2-alkylsubstituierten N-Heterocyclen in alkoholischer Lösung durch basische Kondensationsmittel, wie Triäthylamin oder Piperidin, in guter Ausbeute gewonnen werden.

Die Farbstoffe sind den in der Photographie als Sensibilisatoren verwendeten Farbstoffen verwandt, haben jedoch stark desensibilisierende Wirkung auf die photographische Halogensilber-Emulsion.

Beispielsweise wurden folgende Farbstoffe erhalten:



R_1	R_2	n	Fp (°C)	Lösungsfarbe in Methanol
N-Äthylbenzthiazolin . . .	H	1	258—259 (Z)	rot
5,6-Dimethyl-N-äthylbenzthiazolin	H	1	295—297 (Z)	rot
N-Äthylbenzselenazolin . .	H	1	276 (Z)	rot
1,3,3-Trimethylindolin . .	H	1	243—245 (Z)	rotviolett
1,3,3,5-Tetramethylindolin .	H	1	240 (Z)	rotviolett
N-Äthylbenzthiazolin . . .	CH_3CONH	1	284 (Z)	blauviolett
N-Äthylbenzthiazolin . . .	H	2	193—195	blau

VEB Filmfabrik AGFA, Wolfen,

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

E.-J. POPPE und W. TREIBS

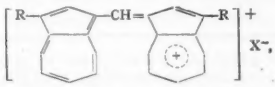
Eingegangen am 18. August 1958

[1]) TREIBS, W., A. HIEBSCH u. H. J. NEUBERT: Naturwiss. **44**, 352 (1957). — [2]) HAFNER, K., u. C. BERNHARD: Angew. Chem. **69**, 533 (1957). — [3]) JUTZ, C.: Angew. Chem. **70**, 270 (1958). — [4]) EDER, J. M.: Ausf. Handbuch der Photographie, Bd. III, Teil 3, S. 80f. DRP 394744 und 395666.

Darstellung von stickstofffreien Azulenmonomethin-Farbstoffen

Der soeben erschienene Vortragsbericht von K. HAFNER[1]) veranlaßt uns zur Mitteilung von Ergebnissen auf dem Gebiet der Azulenchemie. K. HAFNER beschreibt die Synthese von Azulenpolymethin-Farbstoffen aus Azulenaldehyden und Azulen unter den gleichen Bedingungen wie bei der Vilsmeier-Reaktion.

Wir erhielten den gleichen Farbstofftyp auf anderem Wege durch Umsetzung von Azulen mit Orthoameisensäuretriäthylester oder Orthothioameisensäureestern in einem geeigneten Lösungsmittel unter Verwendung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel. Die Reinigung der Farbstoffe stieß bisher noch auf Schwierigkeiten, da die Farbstoffe instabil sind. Es wurden folgende Verbindungen erhalten:



wobei R H oder CH_3CONH und X Cl^- oder ClO_4^- bedeuten.

Eine Übertragung der Reaktion auf andere Orthoester gelang bisher, wahrscheinlich infolge Instabilität der Farbstoffe, nicht.

Die Farbstoffe sind den Monomethincyanin-Farbstoffen verwandt, mit dem Unterschied, daß die Molekel keine Heteroatome enthält. Sie sind ebenso wie die in vorstehender Mitteilung beschriebenen Styrylfarbstoffe starke Desensibilisatoren für photographische Halogensilber-Emulsionen.

VEB Filmfabrik AGFA, Wolfen,

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

G. BACH, E.-J. POPPE und W. TREIBS

Eingegangen am 18. August 1958

[1]) HAFNER, K.: Angew. Chem. **70**, 413 (1958). — Vgl. Jutz, C.: Chem. Ber. **91**, 856 (1958).

Eine neue Methode zur Bestimmung der Steroide mit einer Δ_4-3-Keto-Gruppe mit Blautetrazolium

Das Blautetrazolium (BT) wird in alkalischem Milieu in Gegenwart reduzierender Substanzen reduziert. Die hierbei entstehenden Formazane sind blaue Pigmente, die wasserunlöslich, aber in Methanol, Äthanol und einer Reihe anderer organischer Lösungsmittel löslich sind. Da die meisten

Steroide wegen einer α-Ketol- oder Δ_4-3-Keto-Gruppe reduzierend wirken, ist das BT für ihre qualitative und quantitative Bestimmung mit Erfolg verwendet worden[1–7]).

Wir haben beim Versuch der quantitativen Bestimmung mancher Steroide, im Gegensatz zu alkoholischer BT-Lösung, die in den vorliegenden Berichten benutzt wurde, das BT in wäßriger Lösung verwendet und gesehen, daß hierbei eine wasserlösliche gelbe Farbe entsteht, die dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt und eine maximale Absorption bei 377 mμ besitzt (Fig. 1). Diese gelbe Farbe tritt bei Konzentrationen bis 0,27 mMol/Liter auf. Die gelbe Farblösung ist wasserlöslich und bei Zimmertemperatur mindestens 12 Std haltbar. Wenn man sie auf 65° C bringt (Sp. von Methanol), entstehen blaue wasserunlösliche Pigmente, die Formazane zu sein scheinen. Die gelbe Substanz zeigt im Infrarotspektrum gegenüber dem Formazan keine starken Unterschiede. Die Konzentration des BT ist zwischen 10 bis 200 mg-% ohne wesentlichen Einfluß auf die Farbreaktion. (Größere Mengen des BT sind in Wasser schwer löslich.) Die Farbe entsteht

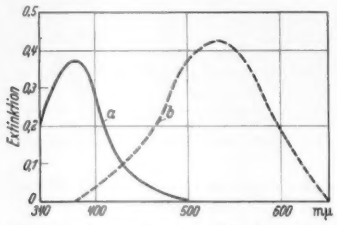
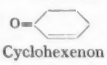


Fig. 1. Maximale Absorption der gelben *(a)* und der blauen *(b)* Farblösung

zwischen 25 und 55° C. Die Temperatur von 40° wurde wegen der Zerstörung der Steroide bei höheren Temperaturen als das Optimum gewählt. Das 2n Natriumhydroxyd kann durch n NaOH, n KOH oder 10%ige Tetramethylammoniumhydroxyd ohne wesentlichen Unterschied ersetzt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Man sieht, daß die Verbindungen, die eine Δ_4-3-Keto-Gruppe haben, die gelbe Farbe produzieren, während diejenigen, die eine 3-(α)- oder (β)-Hydroxygruppe haben, keine Reaktion zeigen. Diese Beobachtung wird besonders durch den Vergleich von Testosteron und Androsteron deutlich. Ohne diese Vermutung noch weiter zu erhärten, untersuchten wir das Cyclohexenon, welches die einfachste Substanz mit einer „Δ_4-3-Keto-Gruppe" ist. Es ergab sich, daß das Cyclohexenon bis zu einer Konzentration von 10 mMol/



Cyclohexenon

Tabelle 1. *Die untersuchten Steroide*

I. Positive Reaktion: Δ 4-Pregnen-11,17,21-triol, 3,20-dion (Hydrocortison); Δ 4-Pregnen-17,21-diol, 3,11,20-trion (Cortison); Δ 1,4-Pregnen, 11,17,21-triol, 3,20-dion (Prednisolon); Δ 1,4-Pregnen-17,21-diol, 3,11,20-trion (Prednison); Δ 4-Pregnen-21 ol, 3,20-dion (Desoxycorticosteron); Δ 4-Pregnon-3,20-dion (Progesteron); Δ 4-Androsten-17-ol, 3-on (Testosteron).

II. Negative Reaktion: Oestrantrien-3,17-diol (Oestradiol); Oestrantrien 3,16,17 triol (Oestriol); Androsten-3(α) ol, 17 on (Androsteron); Androsten-3(β) ol, 17 on (Iso-Androsteron).

Liter (in Methanol) die gelbe Farbreaktion zeigt, während höhere Konzentrationen eine typische Formazanfarbe zeigen. Schwache Konzentrationen von Cyclohexenon, die mit wäßriger BT-Lösung eine gelbe Farbe zeigen, reduzieren das BT in alkoholischer Lösung in der bisher bekannten Weise und erzeugen Formazane. Eigenartigerweise ist es mit Benzalaceton nicht möglich, die erwähnte Reaktion durchzuführen. Über den Mechanismus dieser Farbreaktion wissen wir bis jetzt nichts Genaues. Die Doppelbindung in α-Stellung zu der Keto-Gruppe, wie das letzte Beispiel zeigt, kann nicht für die Reaktion verantwortlich sein. Es ist nicht klar, weshalb ein ungesättigtes Cyclo-Paraffin-Keton diese Reaktion ergibt.

Experimentelles: Von einer frisch angesetzten 20 mg-%igen Lösung der zu untersuchenden Steroide in Methanol wurden gewünschte Mengen in Reagenzgläser mit Schliff gebracht und mit Methanol auf 2 cm³ aufgefüllt. 1 cm³ der 20 mg-%igen Blautetrazolium (3,3′-Dianisyl-bis-4,4′-(3,4-diphenyl)tetrazoliumchlorid, s. p. 242° C) in Aqua dest. wurde hinzugegeben. Dieser Lösung wurde 2 cm³ der 2n NaOH-Lösung zugesetzt. Die Reagenzgläser wurden, nachdem der Inhalt gut durchmischt war, 40 min bei 40° erwärmt. Die gelbe Flüssigkeit wurde an Elco II oder an Beckman bei 380 mμ abgelesen. Als Leerwert diente eine Mischung von 2 cm³ Methanol + 1 cm³ BT + 2 cm³ 2n NAOH, die ebenfalls 40 min bei 40° C erwärmt wurde.

Ich möchte Herrn Dr. Volker Braun, Max-Planck-Institut Heidelberg, für seine wertvolle Hilfe danken, die diese Arbeit möglich machte.

Medizinische Universitätsklinik (Ludolf-Krehl-Klinik), Heidelberg (Direktor: Prof. Dr. K. Matthes)

Huschang Dowlatabadi*)

Eingegangen am 24. Juli 1958

*) Gegenwärtige Adresse: 21 Azar Avenue, Teheran, Iran.

[1]) Chen, C., u. H. Tewell: Fed. Proc. **10**, 377 (1951). — [2]) Chen, C., J. Wheeler u. H.E. Tewell: J. Lab. Clin. Med. **42**, 749 (1953). — [3]) Burton, R.B., A. Zaffaroni u. E.H. Keutmann: J. Biol. Chem. **193**, 369 (1951). — [4]) Mader, W.J., u. R.R. Buck: Analyt. Chem. **24**, 666 (1952). — [5]) Elliot, F.H., u. M.K. Birmingham: Endocrinology **55**, 721 (1954). — [6]) Izzo, A.J., E.H. Keutmann u. R.B. Burton: J. Clin. Endocrinol. **17**, 889 (1957). — [7]) Seiler, H.: Helv. chim. Acta **37**, 1 (1954).

Untersuchungen über das Cumarin des Steinklees und Methoden zur Trennung des freien und „gebundenen" Cumarins

Cumarin, das Lacton der cis-ortho-Oxyzimtsäure (Cumarinsäure), verleiht dem Steinklee einen bitteren Geschmack und ist die Ursache dafür, daß diese wüchsige und eiweißreiche Pflanze vom Vieh nur ungern gefressen wird. Außerdem können aus dem Cumarin bei der Heubereitung toxische Stoffe entstehen, die zur Erkrankung der Tiere führen.

Bei der Auslese cumarinarmer Formen und bei quantitativen Cumarinbestimmungen wurden Hinweise und Belege dafür gefunden, daß neben dem freien Cumarin eine Cumarin abspaltende Verbindung existiert[1]), [2]), [5]) [vgl. auch [6])]. Es gelang uns, diese Verbindung zu charakterisieren und Methoden zur papierchromatographischen und papierelektrophoretischen Trennung beider Formen des Cumarins zu entwickeln.

Untersuchungen über das gebundene Cumarin. 10 g frische Blätter von *Melilotus albus* (Hubam-Klee) wurden mit 60 cm³ siedendem 96%igem Alkohol übergossen und im Mörser zerrieben. Die Suspension wurde nach Abzentrifugieren der groben Partikeln zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 1 cm³ Wasser aufgenommen. Durch Ausschütteln mit Äther wurden freies Cumarin und Lipoide entfernt. Dieser und ein auf die gleiche Weise hergestellter Extrakt aus Blättern einer extrem cumarinarmen Steinkleerasse[6]) wurden papierchromatographisch mit Partridge-Gemisch (Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5) zerlegt.

Beide Chromatogramme zeigten eine Reihe fluoreszierender Substanzen. Auf dem Chromatogramm des cumarinreichen Stammes trat nach dem Besprühen mit Natronlauge und anschließendem Erhitzen (3 min auf 100°) eine intensiv leuchtende hellblaue Bande mit dem *Rf*-Wert 0,72 auf. Mehrere dieser noch nicht mit Natronlauge behandelten Banden wurden mit 80%igem Äthanol extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzsäure (0,2 cm³ 37%ige Salzsäure auf 5 cm³ Extrakt) im siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei trat bald der charakteristische Geruch des Cumarins auf, und der Ätherextrakt des mit Calciumoxyd neutralisierten Hydrolysats gab die Absorptionskurve des Cumarins. Ein auf die gleiche Weise hergestelltes Hydrolysat wurde nach Entfernung der Salzsäure mit Partridge-Gemisch chromatographiert. Das Chromatogramm zeigte nach dem Besprühen mit Natronlauge eine grüngelb fluoreszierende Substanz mit dem *Rf*-Wert des Cumarins (0,95). Ferner ließ sich mit Anilinphthalat und p-Anisidinphosphorsäure ein Zucker mit niedrigem *Rf*-Wert nachweisen. Die Befunde sprechen dafür, daß ein Glykosid vorliegt, und zwar dürfte es sich um ein Glykosid der Cumarinsäure handeln, da das Cumarin selbst als Lacton zur Glykosidbildung nicht befähigt ist. Die bei der Hydrolyse des Glykosids freiwerdende Cumarinsäure geht spontan in das Lacton Cumarin über. Für die Glykosidnatur spricht auch, daß die Verbindung durch Emulsin, nach einem Verfahren von Helferich u. Mitarb.[3]) gewonnen, unter Freisetzung von Cumarin gespalten wird.

Papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennung von freiem und gebundenem Cumarin. Die papierchromatographische Trennung gelingt mit Partridge-Gemisch und einem von Reppel[4]) angegebenen System (Butanol/30%ige

Essigsäure/Wasser 4:1:5, wäßrige Phase). Freies Cumarin wandert mit den *Rf*-Werten 0,95 bzw. 0,76 und gebundenes Cumarin mit den *Rf*-Werten 0,72 bzw. 0,95. Um das Cumarin auf dem Papier sichtbar zu machen, werden die Chromatogramme mit Natronlauge besprüht. Freies Cumarin fluoresziert ohne weitere Behandlung unter der Quarzlampe intensiv gelbgrün. Die gebundene Form fluoresziert erst, wenn das mit Natronlauge behandelte Chromatogramm etwa 3 min auf 100° erhitzt oder wenn vor der Behandlung mit Natronlauge mit einer Emulsin-Suspension besprüht wird. Im ersten Fall ergibt sich eine hellblaue, im letzteren eine gelbgrüne Fluoreszenz.

Auf die gleiche Weise lassen sich freies und gebundenes Cumarin auf Elektropheregrammen nachweisen. Für die elektrophoretische Trennung eignet sich z. B. Pyridin-Essigsäure-Puffer vom p_H 6,5, in dem das Glykosid etwas rascher als das freie Cumarin wandert.

Bei der Herstellung der Extrakte ist darauf zu achten, daß eine Spaltung durch zelleigene Glykosidase nicht eintreten kann. Der Gehalt an freiem Cumarin liegt im Vergleich zur gebundenen Form in der Regel sehr niedrig, lediglich in Steinkleesamen wurde ein relativ hoher Anteil festgestellt.

Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung, Erwin-Baur-Institut, Köln-Vogelsang

P. Schwarze und R. Hoffschmidt

Eingegangen am 22. Juli 1958

[1]) Behr, G., G. Hülsmann u. L. Thilo: Angew. Bot. **31**, 63 (1957). — [2]) Haskins, F. A., u. H. J. Gorz: Agron. J. **49**, 493 (1957). — [3]) Helferich, B., S. Winkler, R. Gootz, O. Peters u. E. Günther: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **208**, 91 (1932). — [4]) Reppel, L.: Pharmazie **10**, 654 (1957). — [5]) Roberts, W. L., u. K. P. Link: J. Biol. Chem. **119**, 269 (1937). — [6]) Rudorf, W., u. P. Schwarze: Z. Pflanzenz. **39**, 245 (1958).

Über die Wirkung von Ascorbinsäure auf die Photosynthese-Phosphorylierung durch isolierte Spinat-Chloroplasten

Die Notwendigkeit der Ascorbinsäure für die Photosynthese-Phosphorylierung bei isolierten Chloroplasten ist zur Zeit strittig: Arnon, Whatley und Allen[1]) konnten ohne Ascorbat-Zusatz überhaupt keine Phosphorylierung feststellen, während Wessels[2]) fand, daß die Phosphorylierung vom Ascorbat-Zusatz unabhängig ist. Bei unseren Versuchen mit isolierten ganzen Chloroplasten, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, zeigte sich (Tabelle 1), daß die Wirkung von Ascorbat auf die Phosphorylierung — in Gegenwart von Flavin-Mononucleotid und Vitamin K_3 — vom Entwicklungszustand der Pflanzen abhängt: In den meisten Fällen ist bei ganz jungem Spinat (I) die Zugabe von Ascorbat nötig, damit überhaupt eine Phosphorylierung stattfindet, dagegen nicht bei etwas älteren Pflanzen (II), jedoch steigert hier Ascorbat die Phosphorylierung; bei noch älteren Pflanzen, die schon blühen (III), ist meist überhaupt keine Wirkung von Ascorbat mehr festzustellen. Doch zeigt die Tabelle, daß außer dem (in diesem Zusammenhang am besten durch die Größe der Pflanze gekennzeichneten) Entwicklungszustand noch andere Faktoren mehr oder weniger stark beteiligt sind, die wir nicht kennen. Der Ascorbinsäuregehalt der Chloroplasten ist zwar unterschiedlich (wir fanden in unseren Chloroplastenfraktionen 0,1 bis 0,2 μMole Ascorbinsäure pro mg Chlorophyll), jedoch hat er keinen Einfluß auf die Notwendigkeit des Ascorbinsäurezusatzes für die Phosphorylierung; ein solcher Einfluß ist auch nicht zu erwarten, da wir feststellten, daß in dem Fall, wo Ascorbinsäure die Phosphorylierung steigert, diese Steigerung erst durch Zugabe von mindestens 1 μMol Ascorbat pro Gefäß (also pro mg Chlorophyll) bemerkbar wird.

Tabelle 1. *Phosphorylierung von ADP durch Spinat-Chloroplasten*

Versuch-Nr.	Spinat	Phosphorylierung (%)			Steigerung
		Dunkel	Licht		
			ohne Ascorbat	mit Ascorbat	
72	I	0,9	1,1	19	90
84	I	0,7	0,9	17	81
79	II	3,5	5,3	33	16
78	I	1,7	4,3	41	15
86	III	2,8	23	46	2,1
85	II	0,9	8,0	14	1,8
83a	II	1,8	16	21	1,3
90a	I	0,8	43	51	1,2
90b	III	0,7	47	53	1,1
81	III	1,9	12	13	1,1
83b	III	2,0	35	35	—
88	II	2,5	39	38	—
82	III	2,0	45	42	—
91	III	1,1	37	37	—

Die „Phosphorylierung" gibt an, welcher Anteil des angebotenen Phosphats in organisches, in Trichloressigsäure lösliches Phosphat überführt wurde. Die „Steigerung" bedeutet den Faktor, um den die lichtabhängige Phosphorylierung (also nach Abzug des Dunkelwertes, Spalte 3) durch Ascorbatzusatz gesteigert wurde. Die einzelnen Versuchsansätze unterscheiden sich nur durch das verschiedene Pflanzenmaterial. Länge der Blattspreiten des jeweils größten Blattes: Spinat I: 5 cm, II: 9 cm, III: 16 cm. — Die Gefäße enthielten (nach Arnon et al.), in μMolen/3 ml Reaktionsgemisch: Trispuffer 50, p_H 7,9; $MgCl_2$ 10; Na-Ascorbat 10 (sofern zugegeben); Flavin-Mononucleotid 0,1; Vitamin K_3 0,1, gelöst in 0,05 ml Methanol; ADP 10; KCl 840; NaCl 210; Chloroplasten mit etwa 1 mg Chlorophyll; ferner aus der Ansatzbirne 10 μMole Phosphatpuffer, p_H 7,9, und 20 bis 30 μCurie ^{32}P.

Die Diskrepanz zwischen den beiden oben zitierten Angaben dürfte also mit der Verwendung verschiedenen Pflanzenmaterials zu erklären sein. Unser Befund läßt sich im Einklang mit der von Arnon, Whatley und Allen[1]) geäußerten Vermutung, daß die Ascorbinsäure als stabilisierender Faktor wirkt, folgendermaßen deuten: Nur junge Spinatpflanzen besitzen ein die Photosynthese-Phosphorylierung in vitro hemmendes Agens, das durch Ascorbinsäure-Zusatz unwirksam gemacht werden kann und das mit zunehmendem Alter der Pflanzen verschwindet.

Botanisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, Hannover, und Botanisches Institut der Universität, Würzburg

W. Füchtbauer und W. Simonis

Eingegangen am 23. September 1958

[1]) Arnon, D. I., F. R. Whatley u. M. B. Allen: Science **127**, 1036 (1958). — [2]) Wessels, J. S. C.: Biochim. biophys. Acta **25**, 97 (1957).

Ergänzende Beobachtungen zur Granulafluorochromierung mit Nilblau in Pilzzellen

Mit dem Oxazinfarbstoff Nilblau lassen sich die Sphärosomen (Mikrosomen) von Pflanzenzellen elektiv vital fluorochromieren[1]). In Pilzzellen ist eine Granulafluoreszenz (GF) zu beobachten; die mit Nilblau fluorochromierbaren Granula zeigen ein Verhalten, welches teils dem der Mitochondrien, teils dem der Sphärosomen der höheren Pflanzen entspricht[2]),[3]) In Versuchen mit Mycel von *Mucor racemosus* konnte festgestellt werden[2]),[4]), daß mit Nilblau zwei verschiedene, sich überdeckende Typen von GF auftreten. Erstens tritt eine relativ schwache GF auf, die von der Sauerstoffspannung unabhängig ist und die durch Nilrot hervorgerufen wird, das stets in geringer Menge im Nilblau enthalten ist. Zweitens ist eine intensive goldgelbe GF zu beobachten, die nur in lebenden Hyphen und nur bei Sauerstoffmangel auftritt. Dieser zweite Typ beruht darauf, daß bei O_2-Mangel das Nilblau von dem lebenden Pilz reduziert wird; die reduzierte Form des Farbstoffes fluoresziert intensiv[1a]). Nilrot und auch reduziertes Nilblau sind lipophil, und es darf angenommen werden, daß die damit fluorochromierbaren Sphärosomen bzw. Granula reich an Lipoiden sind.

Die genannten Untersuchungen[2]) wurden mit einem Fluoreszenzmikroskop gemacht, welches mit einer Bogenlampe von relativ geringer Intensität ausgestattet war. Damals konnte kein Einfluß der Bestrahlung auf die Fluoreszenzerscheinungen festgestellt werden. In neuen Versuchen, die mit einem Fluoreszenzmikroskop mit wesentlich energiereicherem Erregerlicht[5]) durchgeführt wurden, konnte dagegen ein bedeutender Einfluß der Bestrahlung auf die Granulafluoreszenz beobachtet werden. Für die Versuche verwendete ich einen Tag altes submerses Mycel von *Mucor racemosus* (in Würze kultiviert) und 3 Tage alte Zellen von *Saccharomyces cerevisiae* (auf Würzeagar kultiviert). Die Objekte wurden lebend oder nach Fixierung mit 10%igem Formol in frisch bereiteten Lösungen von Nilblau (Merck; 1:20000 in Leitungswasser) untersucht. Im UV-Licht (Filter UG 1, 4 mm) konnte in Verbindung mit dem Sperrfilter UV 2,5 folgendes festgestellt werden:

Die goldgelbe GF, die bei O_2-Mangel als Folge der Reduktion des Farbstoffes durch die *lebenden Pilze* zu sehen ist, tritt nach Auflegung des Deckglases bedeutend schneller auf, wenn die Präparate bestrahlt werden, als wenn sie nicht bestrahlt werden. Aber auch bei Verwendung von *fixiertem Material* ist

unter dem Einfluß der Bestrahlung das Auftreten einer O_2-abhängigen Fluoreszenz zu beobachten. Beim Einschalten des Erregerlichtes ist in den Hyphen bzw. Hefezellen nur eine schwache rötliche GF vorhanden, die durch Nilrot bedingt ist. Unter dem Einfluß des UV nimmt die GF jedoch bald an Intensität zu, und der Farbton ändert sich nach gelblich. Saugt man 1%iges H_2O_2 durch die Präparate, wird die intensive gelbliche GF sofort gelöscht. Läßt man ein nur kurze Zeit bestrahltes Präparat (Deckglas mit Vaseline umrandet) einige Stunden unbestrahlt liegen, so ist die gelbliche GF bei erneutem Einschalten der Lampe verschwunden und tritt erst wieder unter dem Einfluß des Erregerlichtes auf. Die in fixiertem Material durch die Bestrahlung hervorgerufene GF erreicht nicht die Intensität der goldgelben GF in lebenden *Mucor*-Hyphen bzw. Hefezellen. Werden Präparate mit fixiertem Material längere Zeit bestrahlt, ändert sich der Farbton der GF von gelblich nach weißlich, und es tritt noch eine diffuse Gesamtfluoreszenz in den Hyphen bzw. Zellen auf.

Bei *lebenden Objekten* bewirkt das Erregerlicht nicht nur ein beschleunigtes Auftreten der an Sauerstoffmangel gebundenen GF, sondern führt auch bei etwas längerer Bestrahlung zu einer Veränderung der Fluoreszenzfarbe. Der goldgelbe Farbton der GF schlägt nach weißlich-bläulich um. Wird die Bestrahlung für einige Zeit unterbrochen, fluoreszieren die Granula nach erneutem Einschalten des UV wieder goldgelb. Die weißlich-bläuliche GF kann wie die goldgelbe durch H_2O_2 gelöscht werden. — Verwendet man Blaulicht (Sperrfilter: Sp 2,5), sind die beschriebenen Effekte ebenfalls zu beobachten, sie sind jedoch weniger stark ausgeprägt als mit UV-Licht.

Bei der Granulafluorochromierung mit Nilblau liegen also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Berberinsulfat[1b]), [6]) und bei einer Reihe anderer basischer Farbstoffe[7]). Diese Farbstoffe rufen auch eine Granula- oder Sphärosomenfluoreszenz hervor, die an Sauerstoffmangel gebunden ist und deren Auftreten durch die Bestrahlung beschleunigt bzw. überhaupt erst verursacht wird. Über weitere chemische Wirkungen der bei der Fluoreszenzmikroskopie benutzten Strahlen berichten DRAWERT und METZNER[8]).

Mikrobiologische Abteilung (Leiter: Prof. Dr. S. WINDISCH) *des Instituts für Gärungsgewerbe der Technischen Universität, Berlin* HERBERT GUTZ

Eingegangen am 23. August 1958

[1]) DRAWERT, H.: Ber. dtsch. bot. Ges. a) **65**, 263 (1952); b) **66**, 134 (1953). — [2]) GUTZ, H.: Planta **46**, 481 (1956). — [3]) KÄRBER, M.: Arch. Mikrobiol. **29**, 65 (1958). — [4]) DRAWERT, H., u. H. GUTZ: Naturwiss. **40**, 512 (1953). — [5]) Stativ „Dialux" der Firma Leitz mit Hg-Höchstdruckbrenner von Philips, Typ 103518. — [6]) DRAWERT, H., u. M. KÄRBER: Naturwiss. **43**, 161 (1956). — [7]) KUTTIG, W.: Protoplasma **67**, 562 (1957). — [8]) DRAWERT, H., u. I. METZNER: Protoplasma **67**, 359 (1956).

Die Trennung von Erregungsvorgang und Kontraktion am Skelett und Herzmuskel durch 2,4-Dinitrophenol

In einer Übersicht stellte ROTHSCHUH[1]) fest, daß eine Erregung ohne Kontraktion an Skelett- und Herzmuskulatur bisher nicht beobachtet worden ist. HODGKIN und HOROWICZ[2]) konnten jedoch kürzlich über die Ausschaltung der Zuckung des M. semitendineus des Frosches bei intaktem Erregungsprozeß berichten. Der Kontraktionsvorgang wurde durch Erhöhung der NaCl-Konzentration von 120 mM auf 270 mM/Liter unterdrückt.

Wir fanden, daß 2,4-Dinitrophenol (DNP) ohne Änderung des extracellulären Ionenmilieus die Kontraktionen des Skelett- und Herzmuskels der Ratte selektiv hemmt. Membran- und durch direkte elektrische Reizung ausgelöste Aktionspotentiale wurden mit intracellulären Mikroelektroden vom Zwerchfell und dem Herzvorhof der Ratte abgeleitet [Methodik s. [3]), [4])]. Die Kontraktionen wurden registriert, zusätzlich wurde die Muskulatur mikroskopisch beobachtet (Vergrößerungen 120fach).

Die mechanische Reaktion des Zwerchfells auf Einzelreize hin wird durch DNP (0,04 mM/Liter) innerhalb von etwa 80 min vollständig aufgehoben, während Auslösung und Fortleitung von Aktionspotentialen unverändert stattfinden (Fig. 1). Der Erregungsmechanismus ist also zu diesem Zeitpunkt und 1—2 Std darüber hinaus noch intakt. Durch Tetanisierung des Muskels kann anfänglich die Hemmung der Kontraktionsfähigkeit durch DNP noch durchbrochen werden. Auch am Herzvorhof hebt DNP (0,015—0,03 mM/Liter) die Kontraktionsfähigkeit innerhalb von 10—30 min vollständig auf. Wie auch andere Untersucher fanden[5]), [6]), tritt eine Zunahme der Repolarisationsgeschwindigkeit auf (Fig. 2). Membranpotential und overshoot zeigen eine geringfügige Abnahme auf Werte, die unter anderen experimentellen Bedingungen mit normalen Kontraktionen einhergehen. In

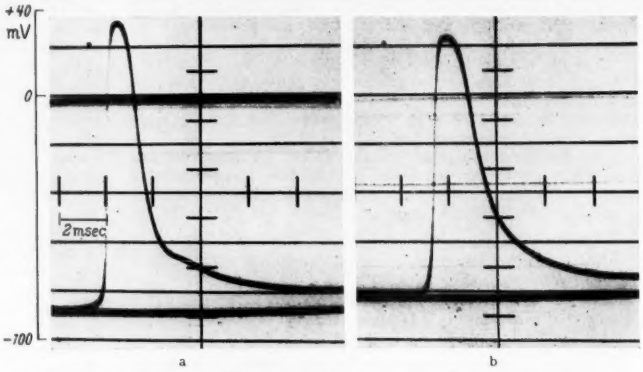


Fig. 1a u. b. Aktionspotentiale des elektrisch gereizten Rattenzwerchfelles, a vor dem DNP-Zusatz, b unter DNP-Einwirkung (0,04 mM/Liter) zu einem Zeitpunkt, in dem sich das Zwerchfell nicht mehr kontrahiert. Versuchstemperatur 22° C

beiden Organen kann durch Auswaschen von DNP die Kontraktionsfähigkeit wieder hergestellt werden. Die Aufhebung der Kontraktion beruht wahrscheinlich nicht auf einem Angriff von DNP an den kontraktilen Elementen selbst, da aus DNP-behandelten Rattenzwerchfellen gewonnene Myofibrillen sich verkürzen können[7]). Die Ergebnisse sprechen vielmehr dafür, daß DNP die Koppelung von Aktionspotential und Kontraktion aufhebt, ähnlich wie nach DNP am glatten

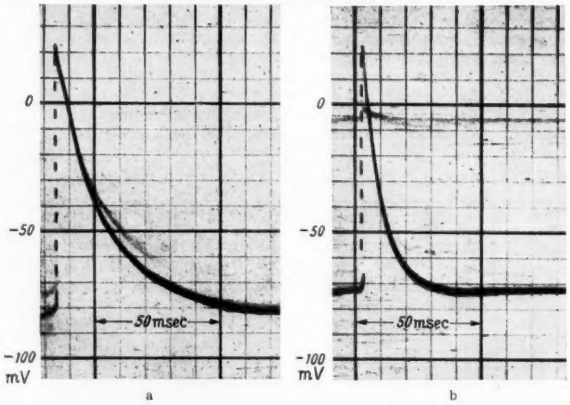


Fig. 2a u. b. Aktionspotentiale der elektrisch gereizten Vorhofmuskulatur des Rattenherzens, a vor DNP-Zusatz, b unter DNP-Einwirkung (0,03 mM/Liter) zu einem Zeitpunkt, in dem sich der Vorhof nicht mehr kontrahiert. — Aufstrich retuschiert. Versuchstemperatur 22° C

Muskel die Korrelation zwischen spike-Frequenz und Spannungsentwicklung nicht mehr besteht[8]).

Pharmakologisches Institut der Universität, Mainz

G. KUSCHINSKY, H. LÜLLMANN und E. MUSCHOLL

Eingegangen am 30. Juni 1958

[1]) ROTHSCHUH, K. E.: Klin. Wschr. **1956**, 1049. — [2]) HODGKIN, A. L., u. P. HOROWICZ: J. Physiology **136**, 17P (1957). — [3]) MUSCHOLL, E.: Pflügers Arch. **264**, 467 (1957). — [4]) KUSCHINSKY, G., u. H. LÜLLMANN: Pflügers Arch. **267**, 392 (1958). — [5]) HOFFMAN, B. F., u. E. E. SUCKLING: Abstr. 19. Internat. Physiol. Congr. pp. 470—471, (1953). — [6]) WEBB, J. L., u. P. B. HOLLANDER: Circulation Res. **4**, 618 (1956). — [7]) BARNES, J. M., J. I. DUFF u. C. J. THRELFALL: J. Physiology **130**, 585 (1955). — [8]) BÜLBRING, E., u. H. LÜLLMANN: J. Physiology **136**, 310 (1957).

Veränderung der Intensität der Querstreifen des Kollagens durch Einlagerung von Phosphorwolframsäure

Behandelt man Kollagenfibrillen mit Phosphorwolframsäure (PWS.) oder basischen Chrom(III)-salzlösungen, so erhält man eine hochunterteilte Querstreifung. Wir glauben, daß dabei die wesentliche Wirkung der „Anfärbemittel" auf einem Ordnen, einem In-Register-bringen der Polypeptidketten beruht[1]). Dies geschieht bei der PWS. über die basischen Seitenketten des Arginins und bei den Chromkomplexen hauptsächlich über die sauren Seitenketten der Asparagin- und Glutaminsäure. Die Masseneinlagerung ist bei PWS. über 10mal so hoch wie bei Chrom. Sie erreicht bei PWS. Beträge, die erwarten lassen, daß die Zunahme der Massendicke im Elektronenmikroskop erkennbar wird.

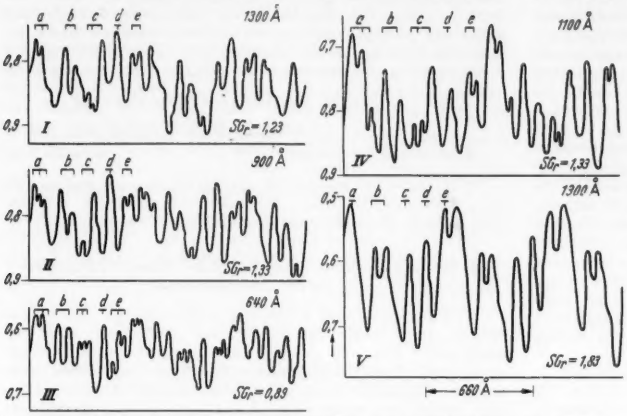


Fig. 1. Photometerkurven von Kollagenfibrillen aus Achillessehne Rind mit verschiedenen Chrom- und PWS.-Gehalten. Ordinate $S = \log J_0/J$ = Schwärzung der Platte, linear aufgetragen. Je kleiner S, umso größer die Massendicke der Fibrille an dieser Stelle. *I* Kollagen, 56 mg Cr/g Koll.; *II* Kollagen, 77 mg Cr/g Koll.; *III* Kollagen, 400 mg PWS./g Koll.; *IV* Guanidokollagen, 700 mg PWS./g Koll.; *V* Kollagen, 56 mg Cr/g Koll., 1000 mg PWS./g Koll. Bei jeder Kurve oben rechts die Breite der Fibrille in Å; unten rechts SGr = Grundschwärzung neben der Fibrille

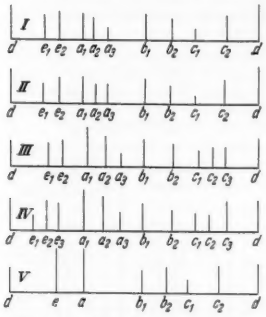


Fig. 2. Relative Lagen der Querstreifen längs der Perioden. Mittlere Abweichung vom Mittelwert nur bei den schwächsten Streifen über 1 %. Achillessehne, Rind. *I* Archivnummer 1125/58 (Länge der Periode 700 Å), 56 mg Cr/g. *II* 1126/58 (680 Å), 77 mg Cr/g. *III* 175/57 (620 Å), 400 mg PWS./g. *IV* Guanidokollagen 1200/58 (860 Å), 700 mg PWS./g. *V* 1122/58 (660 Å), 56 mg Cr + 1000 mg PWS./g

Zur Untersuchung wurden von den mit PWS. und mit Chrom(III)-salzlösungen behandelten Fibrillen mit hochunterteilter Querstreifung je 10 Perioden photometrisch ausgemessen. Bei den bis jetzt photometrierten Fibrillen läßt sich in den Photometerkurven zwischen PWS.- und Chromfibrillen ein charakteristischer Unterschied erkennen (Fig. 1). Bei den mit PWS. behandelten Fibrillen zeigen die *a*-Streifen die größte Intensität[2]). Sie sind die dunkelsten Querstreifen. Steigert man die PWS.-Aufnahme durch Guanidierung der Aminogruppen des Lysins und Oxylysins (Guanidokollagen) oder dadurch, daß die Fibrillen zuerst mit Chromsalzlösungen und anschließend mit PWS. behandelt werden, so nimmt die Intensität der *a*-Streifen weiter zu.

Bei Chromfibrillen heben sich die *a*-Streifen nicht besonders über die benachbarten Streifen hinaus. Am dunkelsten ist hier der *d*-Streifen.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß ein besonders großer Teil der PWS. in den *a*-Streifen abgelagert wird, und es liegt der Schluß nahe, daß in dieser Gegend die basischen Aminosäuren besonders stark angereichert sind. Abgesehen von den Unterschieden in den Intensitäten zeigt die Bestimmung der relativen Lagen der einzelnen Querstreifen längs der Perioden aus den Photometerkurven eine völlige Übereinstimmung der Querstreifungsmuster (Fig. 2).

Wir hoffen, durch weitere Untersuchung diese Beobachtungen bestätigen und erweitern zu können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt, und Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München

K. Kühn, U. Hofmann, W. Grassmann und Elisabeth Gebhardt

Eingegangen am 10. Juli 1958

[1]) Kühn, K., W. Grassmann u. U. Hofmann: Naturwiss. 44, 538 (1957). — Z. Naturforsch. 13b, 154 (1958). — [2]) Vgl. auch die Photometerkurven bei Hofmann, U., Th. Nemetschek u. W. Grassmann: Z. Naturforsch. 7b, 509 (1952); 10b, 61 (1955).

Glutamate Labelling Pattern Obtained from Acetate-1-C^{14} and Sodium Bicarbonate-C^{14} by Incubation with Rat Liver Slices

The study of the glutamate labelling pattern has often proved useful in tracing the pathway of carbon metabolism. The present communication deals with the labelling pattern of glutamic acid derived from acetate-1-C^{14} and $NaHC^{14}O_3$, when they are incubated with rat liver slices. The results show a fairly heavy labelling in carbon atoms other than 1 and 5 of glutamic acids and indicate that a considerable part of the metabolism follows a pathway other than the normal Krebs cycle.

Liver slices obtained from normal male rats, fed *ad lib.*, were suspended in 50 ml of Krebs-Ringer bicarbonate buffer (p_H 7,4). For comparison, in a few experiments 25 ml of the buffer were used. In all the incubations the medium contained inactive sodium acetate of 0·01 *M* final concentration. The C^{14}-labelled compound added was either acetate-1-C^{14} or $NaHC^{14}O_3$ of activity 100 µc. and 150 µc. respectively. A gas mixture (95% O_2 + 5% CO_2) was bubbled through the incubation medium in a flask and the resulting $C^{14}O_2$ was absorbed in an alkali trap. The incubation was carried out for 4 hours at 37°, after which the tissue was ground and the whole mixture was extracted with alcohol so as to have 70% alcohol in the final volume. The free glutamic acid was isolated from the extract by paper chromatography according to the method of Hendler and Anfinsen[1]).

The glutamic acid samples were estimated by the method of Stein and Moore[2]). For radioassay, the glutamic acid samples were plated directly on planchets, dried and counted at infinite thinness. To check the activity, the samples, after counting, were washed out of the planchets and wet oxidized, after adding the carrier, by the method of Katz *et al.*[3]) and the activity of the resulting $BaCO_3$ was determined at infinite thinness. The results of the direct assay and those *via* $BaCO_3$ agreed within 10%.

The radioactivity of the C-1 of the glutamate samples was determined by the ninhydrin decarboxylation method of van Slyke *et al.*[4]) for which the required amount of the carrier was added to the sample and decarboxylated by ninhydrin treatment at p_H 2,5. The activity of the C-1 was determined as $BaCO_3$ at infinite thinness. Schmidt degradation[5]) was resorted to for obtaining the C-5 activity. For this purpose sufficient carrier was added to the sample and the mixture degraded by adding thrice the equivalent of HN_3[6]). The specific activities of C-1 and C-5 were calculated as c.p.m./µmole of glutamic acid. The results are shown in the table 1.

Table 1. *The figures represent specific activities in c.p.m./µmole of glutamic acid*

Labelled compound	Glutamic acid	C-1	C-5	C-1 + C-5	C-5/C-1
$NaHC^{14}O_3$ . .	1130	116	237	353	—
Ac-1-C^{14} . . .	8546	462	2932	3394	6·3
Ac-1-C^{14} *) . .	3821	461	1319	1780	2·8

*) In these experiments the buffer volume was 25 ml and in all other cases 50 ml.

In the glutamate samples, obtained by incubating acetate-1-C^{14} the C-5 activities were much higher than the C-1 activities in conformity with OGSTON's principle in the operation of Krebs cycle. The smaller volume (25 ml) of the incubation mixture gives a ratio of 2,8 which is nearer to the value obtained in *in vivo* experiments by KOEPPE and HILL[6]) while the larger volume (50 ml) gives a ratio of 6,3 owing apparently to a slowing down of the recycling process.

In the experiments with $NaHC^{14}O_3$ also the labelling was more in C-5 than in C-1. From known CO_2 fixation reactions in Krebs cycle, however, the radioactivity is expected to reside mostly in C-1. The high C-5 value may be explained if the $C^{14}O_2$ is fixed in acetoacetate as shown by COON *et al.*[7]). The carboxyl labelled acetoacetate, would yield acetate-1-C^{14} which in turn would label the C-5 of glutamate.

It will be noticed that the sum total of C-5 and C-1 values accounts for only about 35% and 40 to 46% of the total activity of glutamate with $NaHC^{14}O_3$ and acetate-1-C^{14} respectively. This indicates fairly heavy labelling of carbons other than the carboxyls [*cf.* KOEPPE and WILSON[8])]. The explanation is not clear but it is possible that, after the postulation of SHEMIN[9]), acetate-1-C^{14} in the active form may condense with glycine following the same types of reactions as those of the succinate-glycine cycle to yield pyruvate-2-C^{14} which would result in labelling in positions other than 1 and 5 of the glutamate molecule. This possibility is under further investigation.

Department of Applied Chemistry, University Colleges of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India

S. P. BAGCHI and B. C. GUHA

Eingegangen am 18. August 1958

[1]) HENDLER, R. W., and C. B. ANFINSEN: J. Biol. Chem. **209**, 55 (1954). — [2]) MOORE, S., and W. H. STEIN: J. Biol. Chem. **176**, 367 (1948). — [3]) KATZ, J., S. ABRAHAM and N. BAKER: Anal. Chem. **26**, 1503 (1954). — [4]) SLYKE, D. D. VAN, D. A. MACFADYEN and P. HAMILTON: J. Biol. Chem. **141**, 671 (1941). — [5]) ADAMSON, J.: J. Chem. Soc. [London] **1939**, 1564. — [6]) KOEPPE, R. E., and R. J. HILL: J. Biol. Chem. **216**, 813 (1955). — [7]) COON, M. J., W. G. ROBINSON and B. K. BACHHAWAT: In W. D. MCELORY and B. GLASS, Symp. on Amino Acid Metabolism, p. 431. Baltimore 1955. — [8]) KOEPPE, R. E., and W. E. WILSON: Fed. Proc. **17**, 337 (1958). — [9]) SHEMIN, D.: J. Biol. Chem. **229**, 415 (1957).

Die Wirkung des p-Nitrobenzaldehydes auf die Methämoglobinbildung

Nach Untersuchungen von MATTHES beschleunigen die aliphatischen und aromatischen Aldehyde in vitro in intakten roten Blutkörperchen die Reduktion des Methämoglobins. Unter den untersuchten aromatischen Aldehyden übte das Benzaldehyd solche Wirkung aus[1]). Wir untersuchten, ob im Falle des p-Nitrobenzaldehyds die reduzierende Wirkung der Aldehydgruppe oder die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe überwiegt. Wir bestimmten an weißen Ratten die DL_{50} verschiedener Stoffe und verglichen die Wirkung des p-Nitrobenzaldehyds mit der Wirkung des Nitrobenzols und des p-Nitrotoluols. Seit BREDOW und JUNG[2]) ist bekannt, daß die Methylsubstitution des Nitrobenzols in para-Position praktisch die methämoglobinbildende Wirkung des Nitrobenzols gänzlich beseitigt.

Wir behandelten je sechs weiße Ratten im Gewicht von 300 bis 350 g intraperitoneal mit verschiedenen Dosen obengenannter Verbindungen, und zwar so, daß nur die mit den drei höchsten Dosen behandelten Tiere eingehen. Die Resultate unserer Untersuchungen sind in Tabelle 1 angeführt. Die Größe der Methämoglobinämie bestimmten wir 3 Std nach Einführung der betreffenden Stoffe nach der Methode von EVELYN und MALLOY[3]) mit Hilfe des Beckmannschen Spektrophotometers.

Tabelle 1. *Wirkung von Nitrobenzol, p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrotoluol*

Nitrobenzol			p-Nitrobenzaldehyd			p-Nitrotoluol		
Dosis mMol je kg	Meth.-globin %	Exitus *)	Dosis mMol je kg	Meth.-globin %	Exitus*)	Dosis mMol je kg	Meth.-globin %	Exitus *)
1,76	44,5	—	1,19	38,6	—	2,04	6,5	—
2,73	33,0	—	1,85	47,9	—	3,06	6,9	—
4,69	34,0	—	2,78	50,0	—	4,53	21,7	—
6,79	44,5	24—48	4,10	—	2—3	6,85	23,6	24—48
9,29	58,0	8—24	6,22	—	2—3	10,21	16,0	24—48
13,69	58,0	8—24	9,26	—	2—3	15,30	27,1	24—48

*) Zeit bis zum Exitus in Stunden

Wir stellten fest, daß im Gegensatz zur Methylsubstitution die Einführung der Aldehydgruppe, wenn wir die im großen und ganzen analog äquimolare Mengen vergleichen, einen Stoff von ungefähr gleicher Toxizität ergibt wie das Nitrobenzol. Unter Wirkung der in die Benzaldehydmolekel eingeführten Nitrogruppe verliert das Benzaldehyd nicht nur seine die Methämoglobinreduktion erhöhende Wirkung, sondern es wird zu einem intensiv methämoglobinbildenden Stoff.

Staatliches Institut für Arbeitsmedizin, Budapest

LADISLAUS MAGOS und MARIO SZIZA

Eingegangen am 8. August 1958

[1]) MATTHES, H.: Biochem. Z. **329**, 341 (1957). — [2]) BREDOW, M., u. F. JUNG: Arch. exp. Path. Pharmakol. **200**, 355 (1943). — [3]) EVELYN, K. A., u. H. T. MALLOY: J. Biol. Chem. **126**, 655 (1938).

Die Wirkung der Nebennierenrinde auf den Abbau von Pharmaka in den Lebermikrosomen

Wie bereits früher mitgeteilt wurde, ist der Abbau von Evipan durch Leberschnitte adrenalektomierter Ratten vermindert[1a]). Erhalten solche Tiere als Substitution Cortison, so steigt die Entgiftungsgeschwindigkeit an. Da Evipan neben anderen Pharmaka durch Fermente in den Mikrosomen abgebaut wird[2]), wurde geprüft, ob die oxydativen Umsetzungen in den Lebermikrosomen unter dem Einfluß der Glukokortikoide stehen.

Inkubiert wurden zwei verschiedene Substanzen, Evipan und Methylaminoantipyrin, mit Homogenat von Rattenleber, das von Kernen und Mitochondrien durch Zentrifugieren bei 9000 g 10 min lang befreit war. 10 bis 12 Tage nach der Adrenalektomie hatte diese Fraktion die Fähigkeit fast verloren, Evipan zu oxydieren und Methylaminoantipyrin zu demethylieren. Erhalten die nebennierenlosen Ratten 5 bis 9 Tage lang täglich 2,5 mg/kg Prednisolon in susp. s. c., ein Steroid mit Glukokortikoidwirksamkeit, so steigt die Geschwindigkeit des Abbaues auf normale Werte an (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Oxydation von Evipan und Demethylierung von Methylaminoantipyrin*

Inkubation (37°; 30 min): 2,0 Lebersupernatant (1 T. Leber, 3 T. KCl-Phosphatpufferlösung), $200 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat, 3 mg $MgCl_2$, 12 mg Nikotinsäureamid, 0,4 mg TPN, 8 mg Glukose ad 5,0 isotonische KCl-Phosphatpufferlösung (4:1, p_H 7,4). Bestimmungsmethoden: Evipan[1b]); Aminoantipyrin: Diazoreaktion.

		Normale Kontrollen		Adrenalektomierte		Adrenalektomierte + Prednisolon	
		n	$M \pm \sigma$	n	$M \pm \sigma$	n	$M \pm \sigma$
Oxydation v. Evipan (10^{-5} Mol)	♂	8	95 ± 12	7	15 ± 11	9	108 ± 25
	♀	8	49 ± 7	7	7 ± 7	5	67 ± 15
Demethylierung von Methylaminoantipyrin (10^{-5} Mol).	♂	8	36 ± 8	4	10 ± 5	8	44 ± 16
	♀	8	15 ± 2	5	7 ± 5	5	18 ± 10

n Zahl der Versuche; M Mittelwert, σ mittlere Abweichung.

Durch Zusatz von Prednisolon zur Inkubationslösung konnte der Abbau nicht beschleunigt werden.

Wie BRODIE u. Mitarb.[2]) berichteten, ist zur Oxydation in den Mikrosomen reduziertes TPN erforderlich, das in Form des oxydierten TPN dem Inkubationsansatz zugesetzt wird. Durch das im Leberzellenplasma vorhandene Zwischenferment, das TPN-abhängig ist, erfolgt eine Reduktion zum TPNH.

Um die Frage zu klären, ob Prednisolon die Oxydationsgeschwindigkeit direkt in den Mikrosomen oder ob es die Reduktion von TPN im Plasma beschleunigt, wurden die Mikrosomen vom Zellplasma durch Zentrifugieren bei 120000 g, $^1/_2$ Std lang, getrennt. Zur Inkubation wurden dann Mikrosomen und Plasma von adrenalektomierten Ratten, die entweder nicht behandelt waren oder Prednisolon erhalten hatten, miteinander kombiniert. Die Abbaugeschwindigkeit bestimmten allein die Mikrosomen, wobei es gleichgültig war, woher das Plasma stammte. Nur die Mikrosomen, nicht aber die Plasmafermente der mit Prednisolon substituierten Ratten besaßen eine gesteigerte Aktivität.

Ähnliche Versuche durch Mischung von Plasma und Mikrosomen männlicher und weiblicher Ratten führten zu dem Ergebnis, daß die Mikrosomen männlicher Ratten, nicht aber deren Plasma eine viel größere Aktivität besitzen als diejenigen der weiblichen. Auch BRODIE u. Mitarb. haben auf diese Tatsache hingewiesen[3]). Die geschlechtsspezifischen Unterschiede bei der Entgiftung von Pharmaka, welche nur bei Ratten vorkommen, nicht aber bei anderen Tierarten, wurden an anderer Stelle diskutiert[1]), [4]).

Die bekannte Tatsache, daß nebenierenlose Tiere gegen verschiedene Gifte besonders empfindlich sind, könnte, wie die Versuche zeigen, damit zusammenhängen, daß der Abbau derjenigen Pharmaka, die in den Lebermikrosomen „entgiftet" werden, bei Fehlen der Glukokortikoide verzögert ist.

Pharmakologisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

H. REMMER

Eingegangen am 13. August 1958

[1]) REMMER, H.: Arch. exp. Path. Pharmakol. **233**, a) 184, b) 173 (1958). — [2]) AXELROD, J.: J. Biol. Chem. **214**, 753 (1955). — LADU, B.N., L. GAUDETTE, N. TRONSOF u. B. B. BRODIE: J. Biol. Chem. **214**, 741 (1955). — COOPER, J. R., u. B. B. BRODIE: J. Pharmacol. Exp. Therapeut. **114**, 409 (1955). — [3]) QUINN, G. P., J. AXELROD u. B. B. BRODIE: Fed. Proc. **13**, 396 (1954). — [4]) REMMER, H., u. B. ALSLEBEN: Klin. Wschr. **1958**, 332.

Über den Einfluß des Thiamins auf die Neurosekretion im Hypothalamus des Meerschweinchens

Thiamin ist mit dem Kohlenhydratstoffwechsel sehr innig verknüpft und spielt deshalb eine erhebliche Rolle im Metabolismus des Nervengewebes. Nach Experimenten von HÖPPKE möchte man auf eine variable Abhängigkeit des Stoffwechsels des Nervengewebes von der Glukosezufuhr schließen. Seine Ergebnisse sprechen unter anderem für eine recht große Widerstandsfähigkeit des hypothalamischen N. supraopticus gegenüber Glukosemangelerscheinungen[1]). Experimente von anderer Seite wiesen nach, daß die Diurese in verschiedenen Thiaminmangelzuständen recht großen Schwankungen unterworfen ist. Es lag daher nahe, den Zustand der Neurosekretion unter Mangel oder Überschuß an Thiamin zu untersuchen.

Die Experimente wurden an 45 geschlechtsreifen Meerschweinchen durchgeführt. Die Tiere waren in drei Gruppen geteilt: die erste wurde bei thiaminarmer Kost gezüchtet; bei der zweiten war die Nahrung auch arm an Vitamin B1, aber die Tiere bekamen täglich 100 mg/kg Thiamin intraperitoneal. Die dritte Gruppe wurde auf Standarddiät gehalten und als Kontrollgruppe betrachtet. Den Meerschweinchen wurden nach dreiwöchiger Kost der Hypothalamus und Blut entnommen. Das Blut wurde auf die Adiuretinmenge untersucht. Der Hypothalamus wurde in Bouin-Lösung fixiert und in Paraffin eingebettet; die Schnitte wurden nach GOMORI (auf Neurosekret), mit Pyronin-Methylgrün (auf RNA) und mit Feulgen-Reagenz (auf DRNA) gefärbt.

In der thiaminarmen Gruppe waren die Neurozyten geschrumpft, ihre Kerne und die Nukleolen waren recht klein (Tabelle 1). In den Kernen beobachtete man manchmal peri-

Tabelle 1. *Größe der Nucleoli und der Nuclei sowie Menge des Neurosekrets bei verschiedener Ernährung. Die Zahlen geben die Menge in % an.*

I	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
A	6	4,5	16,2	36,3	29,0	7,0	1,0	0	0	0	0	0
B	0	0,5	0,5	1,0	1,6	2,9	8,5	25,7	31,1	14,9	10,9	2,4
K	0	0,4	0,6	2,2	4,0	4,8	12,2	20,0	27,8	20,8	3,9	3,3

II	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
A	0,0	6,5	10,2	20,3	32,1	28,9	2,0	0,0	0,0	0,0
B	0,0	0,2	1,4	3,4	6,3	13,0	28,0	36,0	10,3	1,4
K	0,0	1,7	12,3	15,6	18,1	20,6	17,7	8,6	4,9	0,5

III	null	sehr wenig	wenig	viel	sehr viel
A	68,0	22,0	3,0	5,0	2,0
B	2,4	32,6	47,4	10,3	7,3
K	8,5	30,0	41,2	18,0	2,3

I Durchmesser des Nucleolus, II des Nucleus (in μ),
III Menge des Neurosekrets. A bei thiaminarmer Kost, B bei Thiaminverabreichung, K Kontrollgruppe.

phere, der Kernmembran anliegende, chromophobe Vakuolen. Das Zytoplasma war fast frei von Neurosekret; RNA wurde nur in sehr kleinen Mengen aufgefunden, und zwar in den peripheren Teilen des Neuroplasmas in der Nähe der Neuriten. Dieser Zustand veränderte sich nach Zugabe von Thiamin schnell.

In der zweiten Gruppe, die große Mengen von Vitamin B1 bekommen hatte, waren die Nukleolen, die Kerne und die ganzen Zellen etwas größer als in den Kontrolltieren; die Vergrößerungen waren aber insignifikant. Das RNA-Niveau war wie bei Kontrolltieren. Die Menge des Neurosekrets war etwas größer als bei den Kontrolltieren: das granuläre Neurosekret nahm die peripheren Teile der Zellen ein. Die Neuriten, vor allem die aus dem Nucleus paraventricularis, waren rosenkranzartig mit Neurosekret gefüllt. In beiden Gruppen, bei Thiaminmangel und Thiaminüberschuß, blieb das DRNA-Niveau das gleiche.

Adiuretin war im Blut der thiaminarmen Tiere in sehr kleinen Mengen vertreten; in der zweiten Gruppe war aber seine Menge ähnlich wie bei den Kontrolltieren. Dennoch war die gemessene Diurese der Kontrolltiere signifikant kleiner als in der zweiten Gruppe.

Die Resultate sprechen dafür, daß das Thiamin für die Synthese des Neurosekrets unentbehrlich ist. Der diuretische Einfluß großer Thiamingaben scheint nicht über den Hypothalamus zu gehen, sondern vielmehr seinen Angriffspunkt n der Peripherie zu haben.

Zaklad Histologii i Embriologii Slaskiej Akademii Medycznej, Zabrze, Polen

TADEUSZ NIEBRÓJ

Eingegangen am 16. Juni 1958

[1]) HÖPPKE, W.: Die Wirkung des Glukosemangels auf das Gehirn. Leipzig 1954.

The Pancreozymin Activity of Urine

HARPER and RAPER[3]) isolated a factor from the upper intestinal mucosa which stimulated the secretion of enzymes by the pancreas, but was without any effect upon the volume secretion rate and bicarbonate concentration of the pancreatic juice. The authors called this factor pancreozymin.

The intravenous administration of urine to a dog caused the elevation of pancreatic enzymes. The effect of urine and some urine precipitates upon the level of pancreatic enzymes has therefore been studied. Dogs were starved for 24 hours before the beginning of the assay and vagotomized bilateraly in phenobarbital anesthesia. A glass canula was induced through the intestinal wall into the aboral end of the duodenum. Pancreatic juice was collected after a short contact with duodenal mucosa into a calibrated tube. This method of collecting pancreatic juice was used in order to obtain enzymes in their active form. Trypsin was estimated using the method of GAUTIER, ROCHE and BARATTE[4]). Lipase was titrated according to CHIRAY et al.[1]).

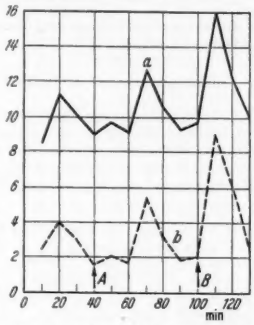


Fig. 1. Changes in trypsin and lipase concentration in pancreatic juice. *Abscissa:* time in minutes. *Ordinate:* enzymatic activity expressed as consumption of 0,1 N NaOH. a) trypsin, b) lipase. *A* 50 mg, *B* 100 mg of NaOH-precipitate of urine injected i.v.

In 10 minutes intervals pure secretin (Spofa) was injected intravenously at a dose causing a constant pancreatic secretion of 6 ml. in 10 minutes. Immediately after the 5th dose of secretin we administered human urine or a solution of the urine precipitate intravenously.

The graph (Fig. 1) reveals that the administration of a certain amount of secretin in 10 minutes intervals evokes an elevation of the concentration of pancreatic enzymes at the beginning. Thirty minutes after the first administration of secretin pancreatic enzymes sink to low levels. The elevation of pancreatic enzymes after the first administration of secretin may be explained by the rinsing of pancreatic ducts and agrees with literature data[3]).

The intravenous injection of 10 ml. human urine elevates the concentration of trypsin by 46% and that of lipase by 30%. Boiling the urine causes the disappearence of its ability to increase the level of pancreatic enzymes. This activity is

contained in a great degree in the precipitate of urine which was prepared by mixing equal amounts of fresh human urine and 0,1 N NaOH. After further purification the precipitate was dissolved in 0,1 N HCl and neutralized to P_H 7.

100 mg. of this precipitate caused a rise in trypsin activity by 66% and in lipase activity by 50%. This precipitate — unlike urine — did not alter blood pressure after i.v.

Table 1. *Assay in the dog pancreas in situ*

Material	Quantity	% elevation of trypsin	% elevation of lipase	Stand. error*)	Number of tests
Human urine from fasting persons	10 ml	46	30	±6	25
	20 ml	71	56	±8	27
NaOH precipitate of urine	50 mg	40	27	±5	30
	100 mg	66	50	±6	30

*) Standard error of the mean.

administration. After boiling, like in the case of urine, it lost its activity. The precipitate of urine with ethanol or methanol had no influence upon the pancreatic juice enzymes.

GREENGARD et al. described that secretin is inactivated by blood serum[2a]) and also by urine[2b]). The authors showed that inactivation increased with time. They also demonstrated[2c]) the inactivation of pancreozymin by blood serum but not by urine. As the inactivation of pancreozymin in blood serum is slow, it cannot be excluded that a certain amount of pancreozymin reaches the kidneys.

Our experiments on vagotomized dogs show that urine has a distinct pancreozymine-like activity. The yield of pancreozymin from intestinal mucose is small, wheras the urine is a rich source of pancreozymin activity. Per analogiam with "urogastron" the factor present in urine possessing the pancreozymin activity might be called "uropancreozymin".

The question whether uropancreozymin is an excretory product of pancreozymin remains open.

Research Institute of Pharmacy and Biochemistry, Prague, Czechoslovakia

ANTONÍN SVATOŠ

Eingegangen am 30. Juni 1958

[1]) CHIRAY, M. et al.: Bull. Soc. méd. Hôp. Paris **47**, 1282 (1923). — [2]) GREENGARD, H. et al.: Amer. J. Physiol. a) **133**, 121 (1941); b) **134**, 245 (1941); c) Science **79**, 350 (1944). — [3]) HARPER, A. A., and H. S. RAPER: J. Physiology **102**, 115 (1943). — [4]) Quoted by HERFORT, K.: Choroby slinivky břišní. Praha 1946.

Beitrag zum Problem des Einflusses der Blutabnahme nach der Bestrahlung auf die Regenerierung der Erythropoese

Die Beschleunigung der Regeneration der Erythropoese durch die unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgte Blutabnahme wurde in bezug auf mit 150 bis 200 r bestrahlte Hunde und Ratten beschrieben[1]). Eine nach 24 Std vorgenommene Blutabnahme wies keine Wirkung mehr auf. Eine analoge Reaktion der roten Blutbildung wie die Anämisierung hatte auch die Injektion von Erythropoetinen (Extrakten des anämischen Plasmas) zur Folge[2]). Es ist anzunehmen, daß das Wesen der kleineren Radiosensibilität der roten Blutbildung eines vor der Bestrahlung anämisierten Tieres anderswo liegt[3]).

In unseren Versuchen haben wir die Bedeutung der zwischen der Bestrahlung und der Anämisierung verlaufenen Zeitspanne mit Rücksicht auf deren Wirkung auf die Erythropoese und ferner den Einfluß der Anämietiefe untersucht. Außerdem haben wir die relative Menge der Erythropoetine im Blute von normalen und in dem von bestrahlten sowie von nach der Bestrahlung anämisierten Ratten ermittelt. Als Maß des Regenerierungsgrades der Erythropoese bis zu einem bestimmten Tage galt für uns die durchschnittliche Zahl der Retikulozyten sowie die Inkorporierung von Fe^{59} in die Erythrozyten. In jeder Versuchsgruppe waren 8 Ratten vorhanden. Die zu Kontrollzwecken gehaltenen Ratten bestrahlten wir überhaupt nicht, während wir die bestrahlten zum Zwecke der Blutuntersuchung gruppenweise zum gleichen Zeitpunkt wie die bestrahlten und außerdem noch anämisierten, denen wir jeweils durch wiederholte Herzpunktion 34 bis 57% des Blutes in verschiedenen Zeitabständen nach der Bestrahlung abnahmen, töteten. Die Bestrahlung erfolgte mit 300 r bei 180 kV.

Es ergab sich, daß die unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgte Anämisierung einen günstigen Einfluß auf die Beschleunigung der Regeneration der Erythropoese der Ratten selbst nach 300 r ausübt. Die nach 24 bis 76 Std nach der Bestrahlung vorgenommene Blutabnahme erwies sich hinsichtlich der Anzahl der Retikulozyten und der Inkorporierung von Fe^{59} am fünften Tage eher als schädlich. Eine weitere Verlängerung des Zeitabstandes zwischen der Bestrahlung und der Anämisierung bis zu 3 bis 5 Tagen hatte in 8 Tagen nach der Bestrahlung vermehrte Herausschwemmung von Retikulozyten aus dem Knochenmark der bestrahlten und anämisierten Ratten zur Folge, wenn man einen Vergleich mit den nur bestrahlten Ratten vornahm. Es ist anzunehmen, daß eine verhältnismäßig recht beträchtliche Anämie, obgleich sie die absolute Anzahl der Retikulozyten in der Peripherie erhöht, auf die Synthese von Hämoglobin schädlich einwirkt, da die vermehrte Anzahl von Retikulozyten keineswegs durch vermehrte Inkorporierung von Fe^{59} in die Erythrozyten gekennzeichnet wurde. Aus diesem Grunde haben wir den Versuch mit dem Unterschiede wiederholt, daß wir bei der Anämisierung nur 38% des Blutes abgenommen haben. In diesem Falle verzeichneten wir bei nicht allzu großer Anämie im peripheren Blute im Vergleich mit den nur bestrahlten Ratten sowohl eine vermehrte Anzahl von Retikulozyten als auch eine erhöhte Inkorporierung von Fe^{59} in die Erythrozyten.

Ferner war es die relative Menge der Erythropoetine im Plasma der behandelten Ratten, die uns interessierte. Die Erythropoetine ermittelten wir auf die Weise, daß wir das Plasma der Ratten aus dem letzten Versuche binnen 3 Tagen (täglich 1% des Körpergewichtes) parenteral an Mäuse verabreichten und deren Erythropoese auf die gleiche Art wie oben beurteilten. Es zeigte sich, daß ein statistisch signifikanter Unterschied nur zwischen der Wirksamkeit des Plasmas von bestrahlten und nicht bestrahlten Ratten oder zwischen der Wirksamkeit des Plasmas von bestrahlten und anämisierten und den nicht bestrahlten besteht.

Es ergibt sich also, daß im Blute der Ratten nach der Bestrahlung in einer bestimmten Phase Erythropoetine zu finden sind, die höchstwahrscheinlich für den Verlauf der Regenerierung der Erythropoese von Bedeutung sind. Die Erythropoese ist jedoch nicht fähig, im Laufe des ganzen akuten Postirradiationsstadiums auf Erythropoetine zu reagieren.

Biophysikalisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Brno

L. TKADLEČEK und P. ŽÁČKOVÁ

Eingegangen am 22. August 1958

[1]) STOHLMAN, F., E. P. CRONKITE u. G. BRECHER: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **88**, 402 (1955). — [2]) STOHLMAN, F., u. G. BRECHER: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **91**, 1 (1956). — [3]) JACOBSON, L. O., E. K. MARKS, E. O. GASTON, E. L. SIMMONS u. M. H. BLOCK: Science **107**, 248 (1948).

Über den Einfluß der Zellzahl auf die Vermehrungsrate des Mäusefibroblastenstammes „L"

Aus unseren Untersuchungen über das Wachstum von Mäusefibroblasten („L"-Stamm von EARLE) in einem hier entwickelten Medium[1]) und aus den Beobachtungen über die Vermehrung einzelner Zellen zu Kolonien[2]) ergab sich ein Widerspruch, da die Vermehrungsrate einzelner Zellen weit höher lag als die einer größeren Zellzahl. Zahlreiche Autoren gelangten im Gegensatz zu unseren Feststellungen zu umgekehrten Ansichten. Wenn auch extreme Auffassungen — wie die von BAUER[3]) —, nach der sich einzelne Säugetierzellen nicht vermehren können, schon widerlegt sind, so findet doch die Behauptung FISCHERS[4]), daß ein Medium durch reiche Einsaat von Zellen adaptiert werden muß, vielerorts Anerkennung.

In eine Reihe von Demeterflaschen mit 4000 mm^2 Bodenfläche wurden in 10 ml unseres Mediums Suspensionen in geometrischer Folge, mit dem Quotienten 2 beginnend, bei 200 Zellen bis zu 800000 Zellen eingeimpft und bei 37° bebrütet. Täglich wurde die Zellzahl durch Auszählung von mindestens 50 mikroskopischen Blickfeldern (120 mm^2) oder bei zu hohen Zellkonzentrationen durch Zählung in einer Liquorzählkammer nach Zitronensäure-Kristallviolett-Färbung bestimmt. Vorhergehende Versuche zeigten, daß beide Zählmethoden gleiche quantitative Resultate ergeben. Die Kultur wurde ohne Mediumwechsel bis zu 11 Tagen so lange fortgesetzt, bis ein Abfall der Zellzahl auftrat. Die Gesamtergebnisse sind in Fig. 1 zusammengefaßt.

Da die Vermehrungsrate μ der Formel $\mu = (\log_2 N_t - \log_2 N_0) \cdot t^{-1}$ entspricht (wobei N die Zellzahl bei der Zeit t und 0 darstellt), wurde als Einheit auf der Ordinatenachse der Logarithmus von 2 gewählt. Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Vermehrungsrate bei verschiedenen Inokula ungefähr gleich erscheint. Interessant ist, daß bei niedrigen Zellzahlen eine Latenzzeit nicht sichtbar wird, bei etwas höheren die Länge der Latenzzeit mit der Größe des Inokulums ansteigt, während bei noch höheren Anfangszellzahlen anscheinend keine Latenzzeit vorhanden ist. Die Vermehrungsrate hingegen sinkt bei den größeren Inokula ab.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Zellzahl des Inokulums keinen besonderen Einfluß ausübt und daß eine höhere Zellzahl eher das Wachstum behindert, was auch infolge der größeren Nahrungsbedürfnisse einer höheren Zellpopulation logischer erscheint. Der Widerspruch zu früheren Angaben entsteht wahrscheinlich aus der damaligen Verwendung natürlicher Medien (Embryonalextrakt, hohe Serummengen usw.), die nicht den optimalen Bedürfnissen entsprechen, womit auch eine „Adaptierung des Mediums" notwendig erscheinen kann.

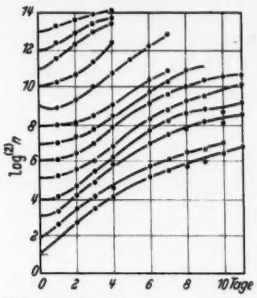


Fig. 1. Vermehrung verschiedener Inokula von *L*-Zellen in Demeterflaschen mit 4000 mm² Grundfläche und 10 ml Medium ohne Erneuerung. Auf der Abszissenachse ist die Zeit in Tagen, auf der Koordinatenachse ist der $\log_2$ der Zellzahl n pro 0,1 ml (pro 40 mm² Flächenboden) aufgetragen

Das auf den Prinzipien von EAGLE[5]) basierende, von uns verwendete Medium dürfte von den Zellen besser ausgenutzt werden. Dadurch läßt das Medium zwar nur ein gewisses Maximum an Zellen zu, aber es ermöglicht einer sehr geringen Zellzahl von Anfang an die Vermehrung. Damit erscheinen oft sehr breit ausgearbeitete Hypothesen über besondere „interzelluläre Potenzen", die für die Kultur in vitro notwendig wären, hinfällig.

Die mikroskopischen Beobachtungen, über die anderswo ausführlicher berichtet werden soll, zeigten, daß beim Inokulum die Zellen sich zufallmäßig (also nach einer Poisson-Kurve oder einer Normalverteilung) festsetzen, daß aber bei Zellvermehrung die Verteilung der Zellen in den Blickfeldern unregelmäßig wird. Häufig läßt sich eine „ansteckende Verteilung" nach NEYMANN[6]) nachweisen, die durch die Bildung von Zellkolonien, die ein mehr oder minder rasches Wachstum besitzen, erklärt werden kann.

Ursprünglich wurde der angewandte Zellstamm aus einer Zelle isoliert. Jedoch bei mikroskopischer Beobachtung der Zellkolonien zeigte es sich, daß es sich um eine sehr heterogene Population handelt. Deshalb können Angaben, die über eine Vermehrungsrate aus der Gesamtzellzahl unter den verschiedensten Einflüssen (Chemotherapeutica, Wachstumsfaktoren usw.) erhalten werden, durch die große Variabilität der Zellen nur bedingten Wert haben.

Studien über die Variabilität erscheinen an isolierten Säugetierzellen infolge der längeren Generationszeit und der größeren Dimension aufschlußreicher als an Bakterienpopulationen.

Institut für Virologie der Humboldt-Universität zu Berlin

E. EDLINGER und S. DIETEL

Eingegangen am 28. Juli 1958

[1]) EDLINGER, E., S. DIETEL, GAO DCHANG-LIÄ u. K. SPIES: Naturwiss. **45**, 295 (1958). — [2]) EDLINGER, E.: Naturwiss. **45**, 425 (1958). — [3]) BAUER, K.F.: Methodik der Gewebezüchtung. Stuttgart: Hirzel 1954. — [4]) FISCHER, A.: Biology of Tissue Cells. Copenhagen: Gyldendal 1946. — [5]) EAGLE, H.: J. Biol. Chem. **214**, 2 (1955). — [6]) WEBER, E.: Grundriß der biologischen Statistik. Jena: Gustav Fischer 1956.

Pseudopeziza medicaginis (Lib.) Sacc., ein xerophiler pflanzenpathogener Ascomycet

WALTER[1]) teilt die Mikroorganismen nach ihrem Verhalten unter verschiedenen Hydraturbedingungen in *xerophile, mesophile* und *hygrophile* Arten ein. Die von ihm angegebenen Grenzwerte konnten von HEINTZELER[2]) durch längere Versuchsdauer beträchtlich zum trocknen Bereich hin verschoben werden. Danach sind zu den xerophilen Arten solche Organismen zu rechnen, deren absolutes Hydraturminimum unter 80% relativer Dampfspannung (rD) liegt. Diese Bedingung wird nur von wenigen Mikroorganismen erfüllt. Unter den Hefen und Bakterien hat BURCIK[3]) keine xerophilen Arten finden können, und von den Schimmelpilzen sind es auch nur einige Vertreter, die fast alle zur Familie der Aspergillaceen gehören[2]),[4]),[5]). *Aspergillus glaucus* und einige andere extrem xerophile Arten zeigen bei 100% rD eine Hemmung, zwischen 98 und 96% rD optimales Wachstum, während der Grenzwert für die Entwicklung nahe 70% rD liegt.

Die Konidienkeimung soll bei einigen Mehltauarten bis zu einer rD von fast 0% möglich sein[6]),[7]). YARWOOD[7]) glaubt, daß die Erysiphaceen das für die Keimung notwendige Wasser nicht wie alle anderen Pilze von außen aufnehmen müssen, sondern aus dem Zellsaft der Sporen entnehmen können. Außer den Erysiphaceen, die auf Grund des anderen Keimungsmechanismus eine Sonderstellung einnehmen, sind unter den phytopathogenen Pilzen bisher nur hygrophile und mesophile Arten bekannt geworden[8]). Mit *Pseudopeziza medicaginis*, dem Erreger des Klappenschorfes der Luzerne, haben wir einen weiteren xerophilen Vertreter der parasitischen Pilze gefunden, der in seinen Hydraturansprüchen den extrem xerophilen Saprophyten nahe kommt.

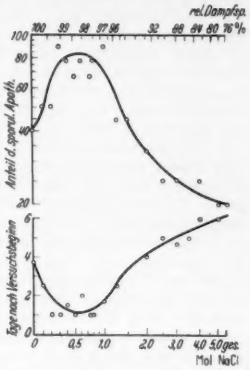


Fig. 1. Stärke und Beginn der Sporulation von Pseudopeziza medicaginis in Abhängigkeit von der relativen Dampfspannung. *Abszisse:* relative Dampfspannung bzw. Molarität der NaCl-Lösung. *Ordinate:* Anteil der sporulierenden Apothecien (oben) und Beginn der Sporulation in Tagen nach Versuchsbeginn (unten)

Die rD wurde in den Versuchen mit NaCl-Lösungen eingestellt und die Temperatur bei 20° C konstant gehalten (Optimum für *P. medicaginis*). Über die Salzlösung wurde jeweils auf ein Tischchen ein reifes Apothecium gelegt und die Sporenejakulation in Abhängigkeit von der rD beobachtet (Fig. 1). Die ausgeschleuderten Sporen wurden auf einem Agarfilm aufgefangen, so daß gleichzeitig die Keimung und das Mycelwachstum beobachtet werden konnten. Sowohl die Sporulation als auch die Keimung und das Mycelwachstum sind bei 100% rD deutlich gehemmt und verzögert. Das Optimum liegt zwischen 99 und 97% rD, und bei 75,8% rD (gesättigte NaCl-Lösung) sporulieren immer noch 20% aller Apothecien, wobei die Sporen zu normalen Kolonien heranwachsen. Diese Befunde erklären die Beobachtung, daß bei *P. medicaginis* Flüssigkeitskulturen kaum gelingen und auf frischen Agarnährböden ein schlechtes Wachstum zu verzeichnen ist. Am besten gedeiht der Pilz auf älteren, gut abgetrockneten Agarnährböden. *Pseudopeziza medicaginis* ist demnach von xerophiler Natur.

Biologische Zentralanstalt der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Institut für Phytopathologie, Aschersleben

MARTIN SCHMIEDEKNECHT

Eingegangen am 28. Juli 1958

[1]) WALTER, H.: Die Hydratur der Pflanze. Jena: Gustav Fischer 1931. — [2]) HEINTZELER, I.: Arch. Mikrobiol **10**, 92 (1939). — [3]) BURCIK, E.: Arch. Mikrobiol. **15**, 203 (1950). — [4]) STILLE, B.: Arch. Mikrobiol. **14**, 108 (1950). — [5]) BONNER, J.T.: Mycologia **40**, 728 (1948). — [6]) BRODIE, H. J.: Canad. J. Res. **23**, 198 (1945). — BRODIE, H. J., u. C.C. NEUFELD: Canad. J. Res. **20**, 41 (1942). — CLAYTON, C.N.: Phytopathology **32**, 921 (1942). — [7]) YARWOOD, C.E.: Phytopathology **26**, 845 (1936). — Bot. Rev. **23**, 235 (1957). — [8]) SCHNEIDER, R.: Phytopath. Z. **21**, 63 (1953).

Besprechungen

Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics. Hrsg. von S. FLÜGGE. Bd. 42: Kernreaktionen III. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. VII, 626 S. u. 276 Fig. Gr.-8°. Gzl. DM 135.—.

Der Band *Kernreaktionen III* in der Gruppe *Kernphysik* des Handbuchs der Physik beginnt mit einem Aufsatz von D. E. ALBURGER über *Kernisomerien*; ein angeregter Zustand eines Kerns wird dabei vom Verf. als ein isomerer bezeichnet, wenn seine Lebensdauer mit den gegenwärtigen experimentellen Hilfsmitteln meßbar ist. Besprochen wird neben der Messung der Lebensdauer insbesondere die Erschließung des Multipolcharakters der γ-Strahlung aus der inneren Umwandlung und (sehr kurz wegen ausführlicher Behandlung in einem anderen Beitrag) aus Winkelkorrelationen. Der Bericht enthält eine ausführliche Zusammenstellung von Termschemata und schließt mit einer Systematik der Kernisomerien unter dem Gesichtspunkt des Schalenmodells und des kollektiven Modells. — Der Beitrag von I. PERLMANN und J. O. RASMUSSEN über *Alphazerfall* stellt das Musterbeispiel eines Handbuchartikels dar. Es wird ein klarer und vollständiger Überblick über die experimentellen und theoretischen Aspekte gegeben, von den für die Systematik der Bindungsenergien interessanten Fragen der Zerfallsenergien bis zu den Problemen der Lebensdauern und der Feinstruktur der Alphaspektren. Ausführliches Zahlenmaterial und eine Reihe von Termschemata vervollständigen den Beitrag. — Ähnlich sachkundig und klar ist wohl auch der folgende Aufsatz von E. K. HYDE und G. T. SEABORG über die *Transuranelemente* (Actiniden) geschrieben. Der Rezensent vermag jedoch diesen weitgehend chemischen Beitrag zum Handbuch der Physik nicht zu beurteilen. — Der *Kernphotoeffekt* wird theoretisch und experimentell von G. R. BISHOP und R. WILSON behandelt. Der Bericht diskutiert die Photospaltung des Deuterons (bei deren Interpretation, offenbar infolge der theoretisch schwer faßbaren Mitwirkung virtueller Mesonen, immer noch Schwierigkeiten bestehen) und den Photoeffekt an schweren Kernen; hier liegt eine der Schwierigkeiten des theoretischen Verständnisses darin, daß das Maximum des Wirkungsquerschnitts für die Auslösung von Reaktionen und für die elastische Streuung von γ-Quanten nicht bei der gleichen Energie liegen.

Die *Winkelkorrelationen* werden, mit gewissem Schwergewicht auf der im allgemeinen Fall leider notwendig komplizierten Mathematik von S. DEVONS und L. J. B. GOLDFARB besprochen. Die mathematischen Methoden, die insbesondere in einem Anhang dargestellt sind, decken sich weitgehend mit denen, die ELLIOT und LANE in Band 39 auf das Schalenmodell anwenden; vielleicht hätte sich statt dieser Wiederholung eine einmalige Darstellung der Mathematik des Zusammensetzens von Drehimpulsen empfohlen. Der in vielen Teilen sehr nützliche, 200 Seiten lange Aufsatz von DEVONS und GOLDFARB leidet nach Ansicht des Rezensenten darunter, daß der Rahmen zu weit gefaßt ist; so werden auch Winkelkorrelationen im Betazerfall, die zu Aussagen über die Zerfallswechselwirkung führen, und modellabhängige Vorhersagen über den K-Mesonenzerfall in die Behandlung eingeschlossen. — Ein Beitrag von R. J. BLIN-STOYLE und M. A. GRACE schildert einerseits die Methoden der Kältephysik zur Erzeugung *orientierter Atomkerne* und behandelt kernphysikalische Prozesse, die an solchen ausgerichteten Kernen untersucht werden können; andererseits aber werden Reaktionen mit polarisierten Reaktionspartnern diskutiert, die unter allgemeineren Gesichtspunkten bereits im vorangehenden Aufsatz besprochen worden sind.

Bei aller Inhomogenität stellt auch dieser Band eine gute und nützliche Zusammenstellung unserer gegenwärtigen Kenntnisse auf einem Teilgebiet der Kernphysik dar.

G. LÜDERS (Göttingen)

Franz, W.: Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen. (Ergebnisse der angewandten Mathematik, H. 4). Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. IV, 129 S. u. 29 Abb. Gr.-8°. DM 21,60.

Obwohl die Anfänge der Theorie der Beugung schon auf FRESNEL zurückgehen, ist eine den Anforderungen der moderen Ultrakurzwellentechnik genügende, umfassende strenge Theorie noch nicht vorhanden. In einer kürzlich erschienenen Monographie von CLAUS MÜLLER werden tiefer liegende mathematische Probleme der Beugungstheorie behandelt (Existenzsätze). Demgegenüber beabsichtigt das Buch von FRANZ die ausführliche Darstellung einiger ausgewählter Methoden zur tatsächlichen Durchrechnung spezieller Beugungsprobleme. Dabei wird keine Vollständigkeit angestrebt (so fehlen z. B. zwei der wirkungsvollsten modernen Methoden, das WIENER-HOPF-Verfahren und die Variationsmethode). Andererseits ist ein sehr reichhaltiges Literaturverzeichnis des gesamten Gebietes angefügt, auf das jedoch im Text nur zu einem kleinen Teil Bezug genommen wird.

Das Buch gliedert sich sehr übersichtlich in 3 Abschnitte. Der erste (Allgemeine Grundlagen) gibt eine durchsichtige und einheitliche Darstellung der Zurückführung der Randwertaufgaben der Maxwellschen Gleichungen auf Fredholmsche Integralgleichungen. Dabei steht die auch durch physikalische Gesichtspunkte nahegelegte Konzeption des GREENschen Tensors (Dyade) im Vordergrund, was den ausgiebigen Gebrauch der (symbolischen) Tensorrechnung nach sich zieht. Die angestrebte Allgemeinheit der Behandlung des Problems (örtlich veränderliche Dielektrizitätskonstante und Parmeabilität) belastet zuweilen ein wenig die Darstellung. Auch die sehr vorsichtige Handhabung der DIRACschen δ-Funktion in Gestalt einer Folge stetiger Funktionen ist wohl etwas schwerfällig. Eigenschwingungen werden nicht in Betracht gezogen, obwohl dies nirgends betont wird. (Ohne den ausdrücklichen Ausschluß von Eigenschwingungen ist aber der eingangs gegebene Eindeutigkeitsbeweis hinfällig.)

Der zweite Abschnitt behandelt die „Beugung an Objekten ohne Kanten", speziell die Beugung an Zylinder und Kugel. Die altbekannte strenge Lösung dieser Probleme in Form von unendlichen Reihen nach Zylinderfunktionen und trigonometrischen bzw. Kugelfunktionen (MIE, DEBYE), die praktisch unbrauchbar wird, wenn der Radius groß gegen die Wellenlänge ist, wird hier mit Hilfe der Watson-Transformation weitergeführt. Diese Methode, die WATSON (1918) ursprünglich für die Bedürfnisse der drahtlosen Telegraphie unter Berücksichtigung der Erdkrümmung entwickelt hat, ist vom Verf. in mehreren Arbeiten auf das Problem der Beugung am Zylinder angewandt worden. Die vorliegende Zusammenfassung gibt wiederum eine sehr übersichtliche Darstellung dieses Problemkreises (insbesondere auch hinsichtlich der Theorie der Zylinderfunktionen von komplexem Index bei großem positivem Argument.) Am Ende des Abschnittes wird kurz auf die vom Verf. herrührende Methode zur näherungsweisen Lösung der Integralgleichungen eingegangen, die auf der Idee der Kriechwelle beruht. Das Ergebnis stimmt mit demjenigen der Watson-Transformation überein, läßt sich aber näherungsweise auch auf andere (schwach gekrümmte) Objekte übertragen.

Der letzte Abschnitt über „Beugung an Objekten mit Kanten" ist seiner Natur nach nicht ganz einheitlich. Zunächst wird die Beugung an Keil und Halbebene nach SOMMERFELDS heuristischer funktionentheoretischer Methode dargestellt. Hier hätte man allerdings eher die systematische Auflösung der Integralgleichungen des Problems mit Hilfe der WIENER-HOPF-Methode erwartet, die ja den wesentlichsten über SOMMERFELD hinaus führenden Fortschritt der strengen Beugungstheorie darstellt. Die Integralgleichungen für die Beugung an ebenen Schirmen werden jedoch erst später aufgestellt und nur für den schmalen Spalt näherungsweise gelöst. Außer der strengen Formulierung des Babinetschen Prinzips werden weiter die heuristischen Ansätze von KIRCHHOFF und BRAUNBEK erläutert (beide in vektorieller Form). Den Abschluß bildet die Durchrechnung der Beugung an der Kreisscheibe nach der Braunbekschen Methode. (Die strenge Begründung dieses asymptotischen Ergebnisses mit Hilfe der Integralgleichungen ist jedoch unterblieben.)

Das Buch ist sehr anregend geschrieben und führt deutlich vor Augen, wie sehr die Entwicklung der strengen Beugungstheorie gegenwärtig noch im Fluß ist.

KONRADIN WESTPFAHL (Freiburg i. Br.)

Holm, R.: Electric Contacts Handbook. Elektrische Kontakte. Third completely rewritten edition of „Die technische Physik der elektrischen Kontakte" by R. HOLM. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. XVIII, 522 S., 194 Fig. Gr.-8°. Gzl. DM 52.50.

Bei dem vorliegenden Buch handelt es sich um die 3. Auflage der technischen Physik der elektrischen Kontakte.

Der Autor, der mit als erster den Versuch unternommen hatte, die Vorgänge an elektrischen Kontakten nicht nur zu

registrieren, sondern die diesen Vorgängen zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten zu finden, hat schon in der ersten Auflage 1942 die damals vorhandenen theoretischen Grundlagen dieses komplexen Gebietes, die größtenteils durch ihn geschaffen waren, in übersichtlicher Weise gebracht. Eine Umarbeitung der alten Auflage war jedoch erforderlich, weil in der letzten Zeit eine Reihe neuer Theorien über die Erscheinungen an elektrischen Kontakten ausgearbeitet worden sind. HOLM gelang es auch wieder in der Neuauflage, die verwirrende Fülle von Einzelergebnissen zu ordnen und den schwierigen Stoff verständlich darzustellen.

Der Inhalt des Buches ist, kurz zusammengefaßt, folgender: Das Verhalten stationärer Kontakte wird im 1. Teil besprochen, wobei besonders auf den Übergangswiderstand, der sowohl durch den Engewiderstand wie auch durch den Hautwiderstand bedingt ist, dann aber auch auf Frittung, Haften und Verschweißen der Kontakte, den Mikrophoneffekt und, mehr am Rande, auf den metallischen Kontakt mit Halbleitern eingegangen wird. Der 2. Teil beschäftigt sich mit Gleitkontakten. Der trockenen und der Schmiermittel-Reibung sowie dem Verschleiß gleitender Werkstoffe sind mehrere Kapitel gewidmet, auch wird eine Darstellung der Stromwendeprobleme gegeben. Über Vorgänge an Abhebekontakten wird im 3. Teil berichtet, besonders ausführlich über den Schaltbogen, die dadurch bedingte Materialwanderung und die Möglichkeiten zur Hemmung des Bogens. Weiterhin werden die Erscheinungen an stromlos bzw. mit kleiner Leistung betätigten Kontakten behandelt. Eine Reihe von Tabellen sind für die praktische Anwendung nützlich. In einem umfassenden Literaturverzeichnis ist der Stand bis 1957 berücksichtigt. Jedem, der über die technischen Anwendungen hinaus auch über die physikalischen Grundlagen dieses Gebietes informiert werden will, sei dieses Buch empfohlen.

I. DIETRICH (Karlsruhe)

The Beginnings of Embryonic Development. Hrsg. von A. TYLER, R. C. v. BORSTEL und C. B. METZ. Washington: The American Association for the Advancement of Science 1957. 408 S., 132 Fig. $ 8.75.

Die folgende Liste der 15 Teilnehmer an dem Symposium, das die Section on Zoological Sciences of the American Association for the Advancement of Science am 27. 12. 1955 in Atlanta veranstaltet hat, und der von ihnen behandelten Gegenstände zeigt sofort, welche Fülle von Problematik der Frühentwicklung auf rund 400 Seiten diskutiert wird. W. S. VINCENT: Differenzierung und Entwicklung des Oocyten. Die PNS des Zellkernes sind bei Übertragung von Genwirkungen auf das Cytoplasma wichtig. Dabei ist aber nur ein kleiner Teil der PNS, der sich vom größeren, inerten durch besondere Löslichkeitsverhältnisse auszeichnet, stoffwechselaktiv. Die PNS werden als Träger einer mit der Genlokalisation verflochtenen strukturellen Spezifität angesehen, der Nukleolus als Stelle der Multiplikation dieser spezifischen PNS-Molekeln, die dann dem Cytoplasma zugeführt werden. C. B. METZ: Spezifische Ei- und Spermiensubstanzen und Aktivierung des Eies. Der Befruchtungsprozeß kann über solche Stoffe noch nicht vollständig beschrieben werden. Die gesicherten Eimembran-Lysine der Spermien haben eine sekundäre Funktion: Entfernung der mechanischen Barriere. Eistoffe steigern die Spermienmotilität. Für die erste Verbindung der Gameten dürften Fertilisin und Antifertilisin nach Art eines Rezeptorsystems bedeutsam sein. Diese Stoffe dürften speziesspezifisch sein, da die Wirkung eines Fertilisin auf Spermien ungefähr der artspezifischen Fertilität parallel geht. — C. R. AUSTIN und M. W. H. BISHOP: Die feineren Vorgänge bei der inneren Befruchtung zeigen von Spezies zu Spezies sehr viele Unterschiede. Spermien scheinen wie Antigene zu wirken, sie können gegebenenfalls Fremdkörper-Reaktionen auslösen. — M. C. CHANG: Ungemein kritische Betrachtung über die Rolle insbesondere der Hyaluronidase beim Befruchtungsvorgang, die sich zur Bemerkung zuspitzt, daß wir zur Zeit eigentlich nur wissen, was Hyaluronidase und Hyaluronidasehemmer beim Befruchtungsvorgang nicht tun. — A. L. COLWIN und L. H. COLWIN: Etwas sicherere Beobachtungen liegen über die Akrosomen-Filament-Bildungen (Thyone briareus) vor. — A. MONROY: Bericht über die Veränderungen der Eiweiße im Seeigelei im Zusammenhang mit der Befruchtung. — R. C. VON BORSTEL: Bericht über die Kern-Plasmabeziehungen bei der Frühentwicklung der Insekten. — H. E. LEHMAN: Während bislang für somatische Zellen Kernuniformität angenommen wurde, scheint in einigen Fällen doch eine gewebsgebundene Kernspezifität vorzuliegen. Kerntransplantationen ergaben, daß embryonale Kerne bis zur Gastrulation totipotent sind, späterhin kommt es zu einer gewissen Determinierung der Kerne. — J. R. GREGG: Morphogenese und Stoffwechsel der im Gastrulastadium arretierten hybriden Embryonen von Rana pipiens ♂ × Rana sylvatica ♀. Die nach kurzer Entwicklung einsetzende Regression beruht in erster Linie auf einem Abschalten des Eiweißstoffwechsels. — J. R. SHAVER: Beobachtungen über Cytoplasmapartikeln bei der Frühentwicklung von Echinodermen. — S. RANZI: Am Seeigelei tritt frühe Determination durch Verteilung von Proteinsynthesefeldern ein. Mit RUNNSTRÖM wird eine Einschaltung von Fermentmechanismen durch die Befruchtung angenommen. Dabei entsteht am animalen Pol, der mehr reaktives Plasma besitzt, ein höherer Stoffumsatz; die Metaboliten steuern dort früher den Entwicklungsprozeß als am vegetativen Pol. — G. REVERBERI: Rolle von Enzymen bei der Entwicklung von Ascidien. Enzymsysteme seien für Mosaikeier offenbar wichtiger als für die Regulationseier. Aber der Enzymmechanismus ist nahezu unbekannt. — A. TYLER: Eine ungemein interessante Vorstellung wird aufgebaut, bei welcher immunobiologische Prozesse das gedankliche Gerüst geben, aber darüber hinaus zum entwicklungsphysiologischen Experiment führen. Erstes wichtiges Ergebnis: dem Autor und seinen Mitarbeitern gelang es, Zellteilungen bei der Frühentwicklung der Seeigeleier durch Antiseren (gegen Fertilisin) zu blockieren, d. h. also Gewinnung des Antiserums gegen eine chemisch gut charakterisierte Substanz.

Das Buch enthält 132 gute Illustrationen, viele äußerst instruktiv. Die ungemein kritische Haltung, die wie ein roter Faden die 15 Berichte durchzieht, ist bewundernswert.

RUDOLF BACHMANN (Göttingen)

Grell, K. G.: Protozoologie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. VII, 284 S. u. 300 Abb. Gr.-8°. Gzl. DM 59.—.

An der Erforschung der Protozoen haben die deutschen Zoologen seit langem lebhaften Anteil genommen. Nach den bedeutenden Pionierarbeiten von M. SCHULTZE, BÜTSCHLI und R. HERTWIG in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts nahm die Protozoologie um die Jahrhundertwende durch die grundlegenden entwicklungsgeschichtlichen Untersuchungen SCHAUDINNS, später durch die experimentellen Arbeiten M. HARTMANNS und seiner Schüler einen großartigen Aufschwung. Von dieser Blütezeit legen das in 6. Auflage erschienene große Lehrbuch der Protozoenkunde von DOFLEIN-REICHENOW und das Archiv für Protistenkunde mit seinen über 100 Bänden Zeugnis ab. In den letzten Jahrzehnten aber hat die Protozoologie das Schicksal anderer Zweige der Zoologie, so der Cytologie, der Genetik und der Entwicklungsphysiologie, teilen müssen, wegen der Bevorzugung physiologischer und ökologischer Arbeitsrichtungen von den meisten unserer Universitätsinstitute mehr und mehr vernachlässigt zu werden. Dabei hat sich die Bedeutung der Protozoen für die Lösung allgemein-biologischer Fragen in letzter Zeit nicht weniger bestätigt als in früheren Perioden; es sei nur an die tiefgehenden genetischen Arbeiten an *Paramaecium* (SONNEBORN) und die neuentdeckte große Mannigfalt der Befruchtungsprozesse bei den polymastiginen Flagellaten (CLEVELAND) erinnert. Wichtig sind auch die Beiträge, die GRELL selbst durch Klärung der Entwicklungszyklen der Foraminiferen geliefert hat. In dem Ziel, der Protozoenforschung auch bei uns wieder zu neuem Leben zu verhelfen, hat GRELL seine Vorlesung über Protozoen als kurzgefaßtes Lehrbuch herausgegeben.

Der verhältnismäßig geringe Umfang des Textes dieses Buches ist wohl verantwortlich für eine Beschränkung der Darstellung in den systematischen und den physiologischen Abschnitten. Der Umfang der Gruppe wurde durch Ausschluß der *Cnidosporidia* aus dem Stamm der *Protozoa* verringert; der Grund dazu bestand für den Verf. im Auftreten von verschieden differenzierten somatischen Zellen während der Sporenbildung, wogegen bei echten Protozoen nur eine Differenzierung in somatische und generative Kerne oder Zellen, nicht aber Unterschiede innerhalb der somatischen vorkommen. Das ist Definitionssache, die aber leider dazu führt, daß die Neosporidien in einen abseitigen Winkel des zoologischen Systems geraten, wo sie dann keiner mehr kennt. Über die echten Protozoen wird am Schluß des Buches eine „Formenübersicht" von 84 Seiten gegeben, in der die einzelnen Ordnungen kurz charakterisiert und wichtige Familien oder Gattungen und Arten angeführt werden, ohne daß der Verf.

Vollständigkeit erstrebt; wenig bekannte Gruppen sind nicht berücksichtigt worden (*Sarcosporidia* u.a.). Die physiologischen Abschnitte (Bewegung, Verhalten, Ernährung, Parasitismus und Symbiose) nehmen nur 24 Seiten ein und geben nur eine kurze Kennzeichnung der Phänomene; der Stoffwechsel ist unberücksichtigt geblieben. Auch die Abschnitte über das Cytoplasma und die Zellmembran sind mit 11 Seiten knapp gehalten, doch werden die neuen elektronenmikroskopischen Befunde (Mitochondrien, Plastiden, Trichocysten) gebracht.

Der Schwerpunkt des Buches liegt in der Behandlung von Zellkern und Chromosomen (58 Seiten), Fortpflanzung, Befruchtung und Sexualität, Generationswechsel (56 Seiten) sowie Modifikabilität und Vererbung (28 Seiten). Die breitere Behandlung dieser Teilgebiete ist gerechtfertigt; denn sie umfassen die Probleme, die die Protozoen für den allgemeinbiologisch Arbeitenden so anziehend gemacht haben. Hier sind auch die neuen amerikanischen Arbeiten zur Genetik und Sexualität voll berücksichtigt und damit einem weiteren Leserkreis zugänglich gemacht worden.

GRELL hat sein Buch als Morphologe geschrieben, der Tatsachen vorzieht und dem allgemeine Theorien wohl etwas unbehaglich sind. Das deutet sich in Bemerkungen zur Sexualitätshypothese an. Der Morphologe GRELL hat dann auch für die reiche Ausstattung des Buches mit Abbildungen gesorgt, die, 300 an der Zahl, mehr als ein Drittel des Buches einnehmen und klare Diagramme, Strichzeichnungen, Halbtonabbildungen und Mikrophotographien umfassen. Man trifft unter ihnen nicht viele alte Bekannte: vorwiegend unter den schematischen Entwicklungskreisen im speziellen Teil und den Mikrophotographien sind viele Originale des Verfassers. Besonders bei den letzteren hätten allerdings wohl manche wegbleiben können, was den Umfang des Buches reduziert hätte.

Wenn es auch heute für viele Studenten aus geldlichen Gründen leider schwer ist, sich neben den allgemeinen Lehrbüchern Spezialwerke zu kaufen, so möchte der Referent dennoch der Hoffnung Ausdruck geben, daß GRELLS Buch in die Hände von vielen jungen Biologen kommt, sie wieder für die Protozoen begeistert und ihnen zeigen hilft, daß die Zoologie eine vielgegliederte Wissenschaft ist und in vielen Teilen lohnende Arbeitsaufgaben stellt.

H. BAUER (Wilhelmshaven)

Dietrich, G., und K. Kalle: Allgemeine Meereskunde. Eine Einführung in die Ozeanographie. Berlin: Gebrüder Bornträger 1957. VIII, 492 S., 223 Textabb., 30 Bilder auf Tafeln, 7 Klapptafeln u. 63 Tabellen. Geb. DM 56.—.

Die Meereskunde hat in neuerer Zeit eine lebhafte Entwicklung genommen, die dadurch charakterisiert ist, daß die Kenntnisse von den Vorgängen im Meere durch zahlreiche Beobachtungen entscheidend erweitert worden sind, daneben aber auch in zunehmendem Maße physikalisch-chemische und mathematische Arbeitsmethoden erfolgreich Anwendung gefunden haben. Auf diesen Sachverhalt ist es wohl zurückzuführen, daß seit dem Erscheinen des Handbuches der Ozeanographie von O. KRÜMMEL vor fast 50 Jahren keine zusammenfassende Darstellung dieses Wissensgebietes in deutscher Sprache mehr erschienen ist. Es ist das Verdienst der Verff., in einem weitgespannten Rahmen einen Überblick über unsere heutigen Kenntnisse auf dem Gebiet der Meereskunde gegeben zu haben. Die auch heute noch stark in Fluß befindliche Entwicklung macht es naturgemäß schwierig, den umfangreichen und zum Teil recht heterogenen Stoff nach einheitlichen Gesichtspunkten zu gliedern, so daß trotz sorgfältigster Auswahl und Anordnung der darzustellenden Ergebnisse heute noch kein in allen Teilen abgerundetes Bild der Ozeanographie entworfen werden kann.

Die Verff. haben in dem vorliegenden Werk in 10 Kapiteln zunächst die Formen der Meeresbecken, die Bedeckung des Bodens und die Entstehung der Bodenformen behandelt. Dann folgen physikalische und chemische Eigenschaften des Meerwassers und die ozeanographischen Instrumente und Meßmethoden. In weiteren Kapiteln werden der Wärmehaushalt, die Verteilung von Temperatur, Salzgehalt, Dichte und Eis und der Stoffhaushalt des Weltmeeres dargestellt. In den letzten Kapiteln des Buches werden die Bewegungsvorgänge im Meere behandelt, und zwar gegliedert nach „Theorie der Meeresströmungen", „Oberflächenwellen und interne Wellen", „Lange Wellen, insbesondere Gezeitenwellen". Das Schlußkapitel „Regionale Ozeanographie" enthält die „Ozeanische Tiefenzirkulation" und die „Hydrographischen Regionen des Weltmeeres".

Die textlichen Ausführungen sind durch zahlreiche gute und anschauliche Diagramme, Abbildungen, Karten und Tafeln ergänzt. Besonders wertvoll ist das Literaturverzeichnis, das den Lesern nützlich sein wird, die tiefer in die Materie einzudringen wünschen.

Das Buch ist durchweg in einem leicht verständlichen und flüssigen Stil geschrieben, wenn auch gelegentlich präzisere Formulierungen von Begriffen oder Zusammenhängen auch oder gerade für den Nichtfachmann erwünscht gewesen wären. Eine im Hinblick hierauf durchgeführte sorgfältige Durchsicht, etwa anläßlich einer Neuauflage, würde den Wert des Werkes erhöhen; dabei sollte auch der gegebene Formelapparat überprüft sowie sonstige kleine Unstimmigkeiten entfernt werden.

Trotz dieser kritischen Bemerkungen muß festgestellt werden, daß das vorliegende Buch für eine erste Orientierung über das weitreichende Fachgebiet der Ozeanographie von großem Nutzen sein kann; aber auch der Fachmann wird hier und dort wertvolle Anregungen und Informationen finden. Es sei besonders das Kapitel VI „Stoffhaushalt des Meeres" genannt, in dem interessante und wichtige Verbindungen zu den biologischen Vorgängen im Meere diskutiert und somit jedenfalls die Möglichkeiten einer praktischen Nutzanwendung der Ozeanographie auf diesem speziellen Sektor angedeutet werden.

In diesem Kapitel ebenso wie in den Kapiteln „Geomorphologie des Meeresbodens", „Physikalische und chemische Eigenschaften des Meerwassers" und „Ozeanographische Instrumente und Meßmethoden" konnte eine in sich abgerundete Darstellung der Materie gegeben werden. Auch im Schlußkapitel „Regionale Ozeanographie" wird eine derartige Zusammenfassung gegeben. Als Ordnungsprinzip wird dabei eine Gliederung in Regionen verwendet, die jedenfalls in mittleren und niederen Breiten durch Bewegungsvorgänge festgelegt werden. So werden etwa Passat- und Äquatorialstrom, aber auch Freistrahlregionen eingeführt. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, die in den verschiedenen Ozeanen in einander entsprechenden Gebieten festgestellten Zustände und Vorgänge einer vergleichenden Betrachtung zu unterziehen. Für das Verständnis der großräumigen Stromsysteme in den Ozeanen sollte eine derartige Darstellung noch ergänzt werden durch Betrachtungen, die die dynamische Verknüpfung der in den einzelnen Regionen auftretenden Strömungen zu dem großräumigen Zirkulationssystem zum Gegenstand haben.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß das Buch von DIETRICH und KALLE ein nützliches und handliches Hilfsmittel für alle diejenigen darstellt, die sich über das Fachgebiet Ozeanographie informieren wollen.

W. HANSEN (Hamburg)

Berichtigung zu der Besprechung des Buches „Electron Microscopy" [Naturwiss. **45**, 48 (1958)].

Eine Zuschrift von Herrn Prof. SJÖSTRAND, Stockholm, gibt mir Veranlassung, die in meinem Referat gewählte Formulierung, es sei kurz vor der Tagung Englisch „zur einzigen Tagungssprache erklärt worden", dahingehend richtigzustellen, daß lediglich gewünscht worden war, die Manuskripte für die Proceedings sollten in englischer Sprache eingereicht werden, und daß zu Beginn der Tagung vom Organisationskomitee mitgeteilt wurde, daß auch Mansuskripte in anderen Sprachen angenommen würden. Es lag keineswegs in meiner Absicht, den Organisatoren der Tagung in diesem Zusammenhang den Vorwurf einer Diskriminierung französischer, deutscher oder anderer Tagungsteilnehmer zu machen, zumal mir bekannt ist, daß in den ersten Nachkriegsjahren gerade SJÖSTRAND mehrfach dort, wo die Tendenz oder auch nur der Verdacht einer solchen Diskriminierung auftrat, sich nachdrückiich für eine Gleichberechtigung deutscher Vertreter eingesetzt hat.

F. LENZ (Aachen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln

Symposion am 5. und 6. April 1957 in Mainz.
Mit 34 Textabbildungen. III, 183 Seiten 8°. 1958.
Steif geheftet DM 27.—

Inhaltsübersicht: Eröffnungsansprache. Von K. Lang, Mainz. — Chemie und Nomenklatur der kondensierten Phosphate. Von E. Thilo, Berlin. — Über das Vorkommen kondensierter Phosphate in Lebewesen. Von K. Lohmann, Berlin. — Auf kondensierte Phosphate wirkende Enzyme. Von H. Mattenheimer, Berlin-Dahlem. — Über die Analytik kondensierter Phosphate in Lebensmitteln. Von K. Gassner, Wiesbaden. — Über die Analytik kondensierter Phosphate in Lebensmitteln. Von W. Nielsch, Ludwigshafen a. Rh. — Die Verwendung von kondensierten Phosphaten in der Fleischwirtschaft Von R. Grau, Kulmbach. — Über die Wirkung kondensierter Phosphate auf das Aktomyosin-System. Von L. Kotter, München. — Anwendung und Wirkung kondensierter Phosphate in Milcherzeugnissen. Von H. Mair-Waldburg, Kempten/Allgäu. — Über die Verwendung von Polyphosphaten in der Wasseraufbereitung und über die Bekömmlichkeit und Genußfähigkeit phosphatbehandelten Wassers. Von P. Höfer, Berlin. — Verhalten der kondensierten Phosphate im Stoffwechsel. Von K. Lang, Mainz. — Die Pharmakologie der kondensierten Phosphate im Zusammenhang mit der Anwendung dieser Stoffe als Lebensmittelzusätze. Von H. van Genderen, Utrecht. — Die Beeinflussung des Mineralhaushaltes durch kondensierte Phosphate. Von C. H. Schwietzer, Berlin. — Schlußansprache. Von K. Lang, Mainz. — Diskussionsbemerkungen zu den Referaten.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

RFT

Unser Spezialwerk fertigt seit über 30 Jahren hochwertige **Röntgenröhren und Glühventile in Großserien** sowohl für medizinische als auch für technische Zwecke. Ärztliche Kapazitäten sowie technische Fachleute in der ganzen Welt bedienen sich unserer vorzüglichen Erzeugnisse. Bitte fordern Sie unsere reich illustrierten Sonderdruckschriften.

VEB RÖNTGENRÖHRENWERK RUDOLSTADT
Rudolstadt/Thür.

Exportinformation:
Deutscher Innen- und Außenhandel Elektrotechnik
Berlin C 2, Liebknechtstraße 14

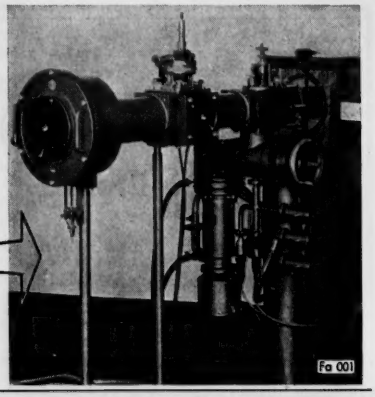
Hochspannungsanlagen für die physikalische Chemie und Feinstruktur-Röntgen-Kameras

nach **Kratky, Kiessig,**

Debye-Scherrer, Sachs-Weerts u.a.

RICH. SEIFERT & CO

Röntgenwerk · Hamburg 13



Präparative organische Photochemie

Von **Alexander Schönberg**, Professor an der Universität Kairo. Mit einem Beitrag: Allgemeine Gesichtspunkte für die präparative Durchführung photochemischer Reaktionen von **Günther Otto Schenck**, Professor an der Universität Göttingen. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Hellmut Bredereck und Eugen Müller, Band VI.) Mit 15 Abbildungen. XII, 274 Seiten Gr.-8°. 1958.

Ganzleinen DM 58.—

Inhaltsübersicht: Photoisomerisierung. — Photodimerisierung. — Photochemische Dehydro-dimerisierung. — Einwirkung von Sauerstoff auf organische Verbindungen im Licht. — Photochemische Anlagerungen an Olefine und Acetylene. — Photochemische Addition von Verbindungen mit aktiven Methylen- oder Methin-Gruppen an Aldehyde oder Ketone. — Photochemische Anlagerungen an die Carbonylgruppen der Chinone, Chinonimide und Chinonoxime. — Photochemische Bildung und Photolyse der Pinakone. — Photochemische Bildung von Carbonsäuren und Carbonsäurechloriden. — Photolyse von Desoxybenzoin-Derivaten. — Photochemische Bildung eines Anthracenderivates aus Phenanthrenderivaten. — Photochemische Dehydrierung. — Photochemische Cyclisierung durch Eliminierung zweier Wasserstoff- oder zweier Chlor-Atome. Bildung fünf- oder sechsgliedriger Ringe. — Photohalogenierung. — Photochemische Umwandlungen organischer Halogenide. — Photosynthese von Nitrosoverbindungen aus Alkylnitriten. Bildung organischer Stickstoffverbindungen durch Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd oder von Nitrosylchlorid auf Kohlenwasserstoffe. — Photochemische Umwandlung von aromatischen Nitro-Verbindungen. Photochemische Reduktion organischer Stickstoff-Verbindungen. — Photochemischer Abbau von am Stickstoff haftenden aliphatischen Gruppen. — Synthesen mit Diazomethan und Diazoessigester. Photolyse des 2-(β-Phenyläthyl)-phenyldiazomethans. — Synthesen mit Diazoketonen, Chinondiaziden und Iminochinondiaziden. — Photolyse von Azodiarylen, Säureaziden, o-Azido-biphenylen und verwandter Verbindungen. — Photochemische Synthesen mit Diazoniumsalzen und Diazosulfonaten. — Photochemische Bildung und Umwandlung organischer Schwefelverbindungen. — Photochemische Versuche mit Organo-Arsen- und Organo-Quecksilber-Verbindungen. — Allgemeine Gesichtspunkte für die präparative Durchführung photochemischer Reaktionen. Bearbeitet von G. O. Schenck. Grundbegriffe und Einteilung photochemischer Reaktionen. Strahler- und Quantenstrom. Einrichtung präparativer photochemischer Apparaturen. Apparative Hilfsmittel. Vorversuche. — Nachtrag. — Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG